KOMBINIERTE GC/UV-ANALYSE FLÜSSIGKEITSDURCHSTRÖMTE KOPPLUNGSELEMENTE UND RECHNERGESTÜTZTE MESSWERTERFASSUNG ZUR AUSWERTUNG KOMPLEXER GEMISCHE

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
vorgelegt der
Abteilung für Chemie
der
Ruhr-Universität Bochum

von
REINHARD BOBROWSKI
aus Bremerhaven

Bochum 1982

Kombinierte GC/UV-Analyse
Flüssigkeitsdurchströmte Kopplungselemente und rechnergestützte Meßwerterfassung zur Auswertung komplexer Gemische

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

von

Reinhard Bobrowski

aus Bremerhaven

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

eingereicht am: 14. Nov. 1982
mündliche Prüfung am: 21. Dez. 1982

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Richtering
Referent: Prof. Dr. G. Bergmann
Korreferent: PD Dr. H.-J. Götze
Dritter Prüfer: Prof. Dr. G. Snatzke

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit vom Juli 1977 bis November 1981 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Bergmann danke ich sehr herzlich für die Betreuung und die stets fördernde Unterstützung meiner Arbeit.

Herr Dr. Peter Zinn hat mich durch konstruktive Kritik und ständige Diskussionsbereitschaft hilfreich unterstützt.
Frau Heike Zinn hat das Schreiben des Textes dieser Arbeit übernommen.
Beiden gilt mein ganz besonderer Dank.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Ausgangsposition dieser Arbeit 4

2.1 Literaturübersicht 4

2.2 Aufgabenstellung 9

3 Die gaschromatographische Analyse 11

3.1 Die quantitative Analyse 13

3.1.1 Methoden zur Gewinnung quantitativer Information 13

3.1.2 Umwandlung der Meßwerte in das Analysenergebnis 17

3.2 Die qualitative Analyse 19

3.2.1 Methoden zur Identifizierung anhand des Retentionsverhaltens 19

3.2.2 Spezifische Detektoren 21

3.2.3 Spektroskopische Untersuchung der Eluate 22

3.2.4 UV/VIS-spektroskopische selektive Detektion 24

3.2.4.1 Das UV-Spektrum als Lieferant qualitativer Informationen 25

3.2.4.2 Quantitative Analyse durch UV-Spektroskopie 28

4 Beschreibung der Meßanordnung 32

4.1 Der Gaschromatograph 32

4.1.1 Beschreibung der Standardapparatur 32

4.1.2 Modifikationen 34

4.2 Das UV-Spektralphotometer 35

4.2.1 Beschreibung des Meßgerätes 35

4.2.2 Zusatzgeräte 36

4.2.3 Automatisierung des Wellenlängenmotors 37

4.3 GC/UV - Kopplungselemente 38

4.3.1 Aufgabe der Kopplungselemente 38

4.3.2 Aufbau und Arbeitsweise 39

4.3.3 Lösungsmittelfördersystem 42

4.4 Ausgabe der analogen Meßsignale 44

4.5 Meßmethodik 45

4.5.1 Kontinuierlicher Lösungsmittelfluß bei festeingestellter Wellenlänge 46

4.5.2 Spektrenaufnahme im Scan-Betrieb 47

5 Meßwerterfassung und Meßwertauswertung 48

5.1 Analoge Meßwerterfassung 48

5.1.1 Der Analogrechner 49

5.1.2 Programmierung des Analogrechners 50

5.1.3 Programmablauf und Ausgabe der Ergebnisse 52

5.2 Digitale Meßwerterfassung und -verarbeitung 53

5.2.1 Der Digitalrechner - Zentraleinheit und Peripherie 53

5.2.2 Das 4-Kanal GC/UV-Interface 55

5.2.2.1 Aufbau und Arbeitsweise 56

5.2.2.2 Steuerung des Wellenlängenmotors des Spektralphotometers 58

5.2.3 Datenerfassungs- und Verarbeitungsprogramme 58

5.2.3.1 Die Interrupt-Service-Routine 59

5.2.3.2 Das ISR-Steuerprogramm 63

5.2.3.3 Programme zur Auswertung der Meßdaten 68

6 Experimentelles 71

6.1 Verfahrensparameter 71

6.2 Auswertung durch Analogrechner 86

6.2.1 Reproduzierbarkeit der Flächenwerte 86

6.2.2 Linearität des UV-Detektors 89

6.2.3 Qualitative Untersuchungen 91

6.3 Auswertung durch Digitalrechner 95

6.3.1 Aufbau einer Spektrenbibliothek zur qualitativen und quantitativen Analyse im Scan-Betrieb 95

6.3.1.1 Aufnahmebedingungen für die Spektren 95

6.3.1.2 Aufnahme von Untergrund- und Reinsubstanzspektren 96

6.3.1.3 Erstellung der Bibliotheksdatei UVBIB.EXT 98
6.3.2 Qualitative Analyse 99
6.3.3 Eichung des Meßsystems für die quantitative Analyse 102
6.3.4 Durchführung der quantitativen Analyse im Scan-Betrieb 103
6.3.5 Analyse getrennter Substanzen 105
6.3.5.1 Reproduzierbarkeit der Meßwerte 106
6.3.5.2 Linearität des Meßbereiches 111
6.3.6 Analyse nicht getrennter Substanzen 115
6.3.6.1 Zweikomponentenanalyse am System Cyclohexan/Benzol als Beispiel eines nicht getrennten Aromaten/Aliphaten-Gemisches 116
6.3.6.2 Zweikomponentenanalyse am System m-Xylol/p-Xylol als Beispiel nicht getrennter Aromaten 120
6.3.6.3 Analyse von Vielkomponenten-gemischen 129

7 Zusammenfassung 141

8 Literaturverzeichnis 147

A Anhang 151

A 1 Die Analogrechnerschaltung 151

A 2 Schaltplan des 4-Kanal-GC/UV-Interfaces 156

A 3 Struktur des Auswertungsprogramms SPEK30 159

1 Einleitung

Die gaschromatographische Trennung findet in der analytischen Chemie breite Anwendung. Die fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiet der Kapillargaschromatographie macht auch die exakte Analyse komplexer Gemische möglich. Die Identifizierung der Komponenten eines Gemisches nach herkömmlichen Methoden des Retentionszeitvergleiches oder über Indexsysteme setzt jedoch bei Verwendung der gebräuchlichen Flammenionisations- und Wärmeleitfähigkeitsdetektoren eine vollständige Auftrennung voraus. So kann diese Methode sehr zeitaufwendig sein.

Die Verkürzung der Analysenzeiten bei Verwendung weniger effektiver Trennsäulen führt zu einer Verminderung der Qualität der Trennung. Die dabei resultierende Überlagerung von Substanzen erfordert den Einsatz von Detektoren höherer Selektivität. Für die Analyse der nur gruppenweise aufgetrennten Gemische müssen dann Simultanbestimmungsverfahren angewendet werden.

Wegen ihrer hohen Selektivität eignen sich hier besonders spektroskopische Detektionsverfahren. Durch gezielte Auswahl der Meßstellen oder durch Aufnahme vollständiger Spektren in einem bestimmten Spektralbereich kann eine zweidimensionale Analyseninformation erlangt werden. Für den Bereich der Molekülspektroskopie liefert die Lösung linearer Gleichungssysteme das Ergebnis der Mehrkomponentenanalyse. Diese Methode ist in vielen Veröffentlichungen beschrieben. Für das

Gebiet der IR-Spektroskopie finden sich Übersichten bei Brügel (1) und Junker (2).

Für einige Trennverfahren ist die spektroskopische Detektion die Standardmethode, so bei der Säulenchromatographie und der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), wo überwiegend die UV-Spektroskopie bei der Analyse chromophorer Verbindungen zur Anwendung kommt.

So entwickelte Klukas (3) durch Modifikation eines handelsüblichen HPLC-Gerätes ein Meßsystem zur Mehrkomponentenanalyse von polycyclischen Aromaten mit UV-spektrometrischer Detektion. Staat (4) benutzte ebenfalls die UV-Spektrometrie zur Kontrolle der säulenchromatographischen Trennung von aromatischen Verbindungen.

Für diese genannten Verfahren stellt die technische Realisierung der Kopplung von Trennmethode und spektrometrischem Detektor keine Schwierigkeit dar. Trennung und Detektion erfolgen ohne Phasentransfer in flüssiger Phase.

Um auch für die Gaschromatographie die spektroskopische Detektion zu erschließen, sind aufwendigere Kopplungsmethoden notwendig. Eine technisch ausgereifte Lösung stellt dabei die GC-MS-Kombination dar. Bei der Kopplung der Gaschromatographie mit molekülspektroskopischen Analysenverfahren ist zwar die Möglichkeit der Übertragung der Substanzen zwischen den Geräten ohne Phasentransfer durch Aufnahme von Gasspektren vorhanden. Sie führt jedoch im Bereich hochmolekularer chemischer Verbindungen zu starker thermischer Belastung und katalytischer Zersetzung.

So wäre es wünschenswert, die im Labor vorhandenen molekülspektroskopischen Analysengeräte durch ein einfaches Kopplungsverfahren für die gaschromatographische Detektion einsetzen zu können. Da mit den heutigen registrierenden Spektrometern Aufnahmezeiten für vollständige Substanzspektren erreicht werden, die weit unterhalb der Halbwertsbreiten gaschromatographischer Peaks liegen, wäre die Auswertung ganzer Chromatogramme in einem Analysenlauf möglich. Die Entwicklung von Array-Detektoren machte die simultane Aufnahme von Spektralbereichen möglich. Dabei wird durch einen Polychromator das Spektrum auf dem Detektor abgebildet und die diskreten Werte für einzelne Wellenlängen gemessen. Mit Hilfe mathematischer Verfahren können auch Multikomponentenspektren ausgewertet und in Einzelspektren separiert werden. Elektronische Rechner, die verstärkt Einsatz im analytischen Labor finden, können dabei die Erfassung und Verarbeitung der anfallenden Datenmengen übernehmen.

2 Ausgangsposition dieser Arbeit

2.1 Literaturübersicht

Die Methode der gaschromatographischen Trennung hat sich schnell als einfaches und sicheres Analysenverfahren in den analytischen Labors durchgesetzt. Dem Vorteil der guten Quantifizierung von Substanzen steht jedoch u.a. der Nachteil der aufwendigen, nur durch Vergleichssubstanzen zu erreichenden qualitativen Analyse entgegen. So wurde versucht, durch die Kopplung der Gaschromatographie mit spektroskopischen Verfahren die qualitative Analyse einfacher und schneller zu gestalten.

Dazu wurden diskontinuierliche Verfahren entwickelt, bei denen die Substanzen auf präparativen Gaschromatographen getrennt, in Kühlfallen gesammelt und den Identifizierungsmethoden, z.B. den spektroskopischen Verfahren, zugeführt wurden. Wegen der hohen aufgegebenen Substanzmengen war die Trennleistung der präparativen Trennsäulen stark beeinträchtigt. Für die leistungsfähigere Kapillargaschromatographie war dieses wegen der geringen Belastbarkeit der Trennsäulen kein gangbarer Weg.

Einen Ausweg bietet die on-line Kopplung eines Gaschromatographen mit spektroskopischen Meßgeräten. Die Leistungsfähigkeit dieser Kopplungsmethodik zeigt sich in der Verbindung der Gaschromatographie mit der Massenspektroskopie. Die außerordentlich hohe, dazu weitgehend frei wählbare Selektivität der Massenspektroskopie macht sie zu einem idealen Detektor für Gaschromatographen. Das Auflösungsvermögen der Kapillar-GC

kann erst durch die GC/MS-Kopplung für die qualitative Analyse voll genutzt werden. Dabei liegt die benötigte Analysenzeit der Massenspektroskopie in einer Größenordnung, die geringer ist als die Halbwertsbreite eines GC-Peaks.

Die Probleme der Druck- und Konzentrationsanpassung vom Gaschromatographen zum Massenspektrometer wurden in technischer Hinsicht durch Jet-Separatoren (5), selektive Membranfilter (6) oder durch den Molekular-Separator noch Watson und Bieman (7) befriedigend gelöst. Auch Direkt-Einlaßsysteme mit speziellen Vakuumpumpen sind möglich (8). Eine umfangreiche Beschreibung der GC/MS-Kopplungstechnik geben Gudzinowicz et al. (9).

GC/MS-Kopplungen sind heute kommerziell erhältlich und können routinemäßig im Labor eingesetzt werden. Alle anderen Kopplungsmethoden werden an diesem Standardverfahren gemessen und können nur bei besonderen Problemstellungen, z.B. bestimmten Strukturisomerien, zusätzliche Informationen liefern.

So hat sich die Infrarot-Spektroskopie mit den Fourier-Transform-Spektrometern zu einer vergleichbar schnellen und aussagekräftigen Analysenmethode entwickelt (10,11). Auch hier ist die Kopplung mit der Kapillargaschromatographie möglich (12).

Viele Autoren haben sich auch mit der Kopplung schnellregistrierender IR-Sektrometer mit der Gaschromatographie beschäftigt (13-18). Die Scanzeiten liegen dabei zwischen 5 und 30 s pro Spektrum. Bei diesen Arbeiten wird ausschließlich die Aufnahme von Gasspektren beschrieben, d.h. es erfolgt zwischen

GC- und IR-Spektroskopie kein Phasentransfer der untersuchten Substanzen. Dieses beschränkt die IR-spektroskpischen Untersuchungen auf niedrigsiedende Substanzen, da eine hohe thermische Belastung die Zerstörung der Substanzen hervorrufen würde.

Höher siedende Substanzen können nach Phasentransfer in der flüssigen Phase untersucht werden. Habig et al (19) schlagen eine Durchflußküvette für die kontinuierliche Analyse vor, die ohne Abtrennung des Trägergases vom Lösungsmittelstrom arbeitet. Hier wird das Registriergerät während des Durchganges der Gasblasen durch die Meßzellen angehalten. Die durch die Blasen hervorgerufenen Störungen des Meßsignals werden auf diese Weise aus dem Chromatogramm eliminiert.

Die IR-spektroskopische Analyse in flüssiger Phase nach Einbringung des gaschromatographischen Eluates in einen zirkulierenden Lösungsmittelstrom und Abtrennung des Trägergases vor der Meßzelle wurde von Haahti und Fales (20) durchgeführt. Dabei beschränkt sich die Untersuchung auf funktionelle Gruppen der Substanzen. Für einzelne charakteristische Wellenlängen wird die gaschromatographische Analyse mehrmals wiederholt, wobei die integrale Absorption registriert wird. Diese Methode läßt eine Zuordnung der Substanzen in Substanzklassen zu, macht jedoch eine eindeutige Identifizierung schwierig.

Auch auf dem Gebiet der UV/VIS-Spektroskopie hat die Kopplung mit der Gaschromatographie einen Anwendungsbereich gefunden. Aktuelle Probleme der Umweltverschmutzung, insbesondere die

Erkennung krebserregender Stoffe - vielfach aromatische polycyclische Verbindungen - machen die UV/VIS-Spektroskopie zur geeigneten Analysenmethode.

Viele Arbeiten beschäftigen sich mit speziellen Techniken der diskontinuierlichen GC/UV-Kopplung (21-24).

Kaye (25) beschreibt eine Methode der kontinuierlichen Kopplung in der Gasphase. Bei feststehender Wellenlänge wird bei geeigneter Auswahl der Meßstellen eine Zuordnung der vom GC aufgetrennten Substanzen in aliphatische oder aromatische Verbindungen ermöglicht.

Freed und Faulkner (26) entwickelten eine Meßkombination mit einem schnellregistrierenden Fluorimeter, das Gasspektren der gaschromatographischen Eluate aufnimmt.

Mit ähnlicher Technik wurden von Betteridge et al (27) Nitrosamine und von Cooney und Winefordner (28) cancerogene polyaromatische Verbindungen untersucht.

Bei Bowman und Beroza (29) ist eine Kopplungsmethode beschrieben, bei der polyaromatische Verbindungen nach der Trennung auf der gaschromatographischen Säule von einem Lösungsmittel aufgenommen werden. Nach fluoreszenzspektroskopischer Analyse bei feststehender Wellenlänge werden die Substanzen von einem Fraktionssammler getrennt aufgefangen.

Eine weitere wichtige Strukturaufklärungsmethode ist die Kernresonanzspektroskopie (NMR). Auch hier wurden Versuche gemacht, sie in Verbindung mit der Trennleistung der Gaschromatographie zu nutzen. Schwierigkeiten beim Anschluß des Gaschromatographen an die rotierende Meßzelle des Spektrometers

und ein hoher Substanzbedarf der Methode machen die Verwendung als Detektor jedoch problematisch. So sind die Arbeiten, die sich mit GC/NMR-Untersuchungen beschäftigen, auf die diskontinuierliche Kopplung beschränkt (30-32). Dabei werden die Eluate ausgefroren und in die NMR-Zellen umkondensiert. Laukien und Koch (33) haben eine NMR-Meßzelle entwickelt, die das Trägergas als Antrieb zur Rotation verwendet. Bei geeigneter Temperierung der Meßzelle kann so eine sofortige NMR-Analyse des Trägergasstromes erfolgen. Durch Anwendung der Fourier-Transform-Meßtechnik kann der Substanzbedarf gering gehalten werden.

Die Verwendung einer zusätzlichen Analysenmethode bewirkt einen erhöhten Datenanfall pro durchgeführter Analyse. Dieser kann in angemessener Zeit nur von leistungsfähigen Rechnern aufgenommen und verarbeitet werden. Hirschfeld (34) beschreibt ein komplexes Analysensystem, in dem vier verschiedene Analysenmethoden - GC, LC, FTIR und MS - in einem Verbund mit drei Rechnern zusammenarbeiten. Man kann die Analysenmethoden einzeln nutzen oder mehrere Methoden rechnerunterstützt nacheinander durchlaufen lassen. Mit den so gewonnenen Analysendaten ist eine sichere Strukturaufklärung und Identifizierung durchführbar, aber an einen erheblichen apparativen Aufwand geknüpft.

2.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch einfache konstruktive Elemente die online-Kopplung eines Gaschromatographen mit einem registrierenden UV/VIS-Spektralphotometer zu realisieren. Mit der Meßkombination soll nach Phasentransfer die Analyse aromatischer Verbindungen durchgeführt werden. Dabei soll die Kontrolle des Gesamttrennergebnisses von aliphatischen und aromatischen Anteilen durch parallele Registrierung durch den FID des Chromatographen bestehen bleiben.

Die auf der gaschromatographischen Säule getrennten Substanzen sollen durch flüssigkeitsdurchströmte Kopplungselemente der UV-spektroskopischen Detektion zugeführt werden. Dafür ist ein geeignetes Lösungsmittelfördersystem zu erstellen, das konstante Förderleistungen im Langzeitbetrieb für kleine Fördermengen erbringt.

Diese Kopplungselemente dürfen die Ergebnisse der gaschromatographischen Trennung auf dem Weg zur UV-Küvette nicht wesentlich verschlechtern. Besondere Bedeutung hat dabei die vollständige und störungsfreie Abtrennung des Trägergases von dem Lösungsmittel vor der Küvette.

Die Analysen sollen durch elektronische Rechner qualitativ und quantitativ ausgewertet werden. Dazu wird eine Spektrenbibliothek mit Referenzspektren von Reinsubstanzen erstellt. Durch Spektrenvergleich mit den aufgenommenen Analysenspektren soll eine sofortige Gesamtanalyse des gaschromatogra-

phischen Trennergebnisses eines Substanzgemisches erfolgen.

Die Optimierung der Geräte- und Meßparameter soll durch einfache Gemische mit aliphatischen und aromatischen Anteilen durchgeführt werden. Dabei werden Methoden zur Mehrkomponenten- und zur Gruppenanalyse getestet.

Als Anwendungsbeispiel soll ein Super-Benzin analysiert und das Ergebnis der Analyse mit den Werten der kapillargaschromatographischen Analyse des Benzins verglichen werden.

3 Die gaschromatographische Analyse

Grundlagen der gaschromatographischen Trennung bilden die Gesetze von Raoult und Henry. Sie beschreiben das Verhalten zweier Substanzen in einem Mischphasensystem. Für die Gaschromatographie läßt sich daraus folgende Beziehung ableiten:

$$p_1 = p_1^o * \gamma_{12} * x_1 \qquad (3.1)$$

Eine gasförmig vorliegende Substanz 1 ist dabei in einer nichtflüchtigen Substanz 2 gelöst. Der Partialdruck p_1 der Substanz 1 ist abhängig vom Dampfdruck der reinen Substanz p_1^o und vom Molenbruch x_1 in der flüssigen Phase 2. γ_{12} bezeichnet den Aktivitätskoeffizienten.

Durch die Heringtonsche Trennformel (3.2) ist die relative Retention r der Substanzen 1 und 2 auf einer gegebenen Trennphase 3 beschrieben.

$$r \sim \frac{p_1^o}{p_2^o} * \frac{\gamma_{13}}{\gamma_{23}} \qquad (3.2)$$

Gegenüber herkömmlichen destillativen Trennmethoden ist bei der Gaschromatographie eine Trennung von Substanzen gleichen Dampfdruckes über unterschiedliche Aktivitätskoeffizienten noch möglich (35).

Das hohe Trennvermögen kann als Vorstufe zur Erlangung analytischer Informationen genutzt werden.

Der Detektor zeigt das Ergebnis einer gaschromatographischen Trennung als eine Folge von Meßwerten an, die auf einem ge-

eigneten Registriergerät als Chromatogramm dokumentiert werden. Aus diesem Chromatogramm werden die jeweiligen Analysengrößen ermittelt.

Die quantitative Bestimmung kann mit einfachen mathematischen Mitteln durchgeführt werden, wenn man eine vollständige Auftrennung des Probengemisches erreicht. Die Gaschromatographie ist eine genaue Methode, d.h., die Meßwerte lassen sich mit geringem Streubereich gut reproduzieren. Für die Richtigkeit der Analyse ist zusätzlich die Kenntnis stoff- und detektorspezifischer Korrekturfaktoren notwendig. Mit Kenntnis dieser Faktoren ist es möglich, die mit einem systematischen Fehler behafteten Meßwerte in ein verwertbares Ergebnis zu wandeln.

Früher benutzte mechanische oder manuelle Verfahren zur Auswertung geschriebener Chromatogramme wurden durch die direkte elektronische Verarbeitung des Detektorsignals verdrängt. Dadurch wurde der zeitliche Aufwand verkürzt und die Fehlergrenze wesentlich gesenkt. Das Chromatogramm ist dennoch ein wichtiges Dokument zur Kontrolle des eigentlichen Trennvorganges und der resultierenden Ergebnisse. Die Auswerteverfahren geraten nämlich sehr schnell an ihre Grenzen, sobald keine vollständige Auftrennung der Substanzen mehr erfolgt. Eine Beurteilung der erhaltenen Ergebnisse anhand des registrierten Chromatogramms ist also immer notwendig.

Für die quantitative Analyse ist es wünschenswert, daß der Detektor alle Substanzen in dem Probengemisch mit gleicher Empfindlichkeit anzeigt. Die qualitative Analyse wird über Retentionszeitvergleich der Substanzen mit Referenzsubstanzen

durchgeführt. Bei Verwendung von selektiven Detektoren läßt das Auftreten eines Signals direkt die Zuordnung einer Substanz in eine bestimmte Verbindungsklasse zu. Die endgültige Identifizierung ist aber auch hier nur über das Retentionsverhalten möglich. Erst mit Hilfe spektroskopischer Analysenverfahren kann durch Aufnahme und Vergleich von Substanzspektren soviel spezifische Information geliefert werden, daß die qualitative Bestimmung in nur einem Analysenschritt erreicht wird.

Die hier angesprochenen Gesichtspunkte der gaschromatographischen Analyse werden in den folgenden Kapiteln näher betrachtet.

3.1 Die quantitative Analyse

3.1.1 Methoden zur Gewinnung quantitativer Information

Als Maß für die Menge einer gaschromatographisch getrennten und registrierten Substanz wird die Fläche unter dem Signal herangezogen. Die Fläche wird als Integral des Signals I über die Zeit errechnet (Gl. 3.3).

$$m \sim \int_{t_1}^{t_2} I\,dt \qquad (3.3)$$

Das Signal ist der aktuellen Konzentration der Substanz proportional. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit $dV/dt = k_V$ des Trägergases kann Gl. 3.3 folgendermaßen formuliert werden:

$$m \sim k_V \int_{t_1}^{t_2} c(t)\,dt \qquad (3.4)$$

Durch Eichung werden stoff- und detektorspezifische Proportionalitätsfaktoren k_{pV} bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit ermittelt (Abb. 3.2). Die Menge m der Substanz i läßt sich dann nach Gl. 3.5 a/b berechnen.

$$m_i = k_{pi} * k_V \int_{t_1}^{t_2} c(t)\, dt \qquad (3.5\ a)$$

$$m_i = k_{pVi} \int_{t_1}^{t_2} c(t)\, dt \qquad (3.5\ b)$$

Der Signalverlauf stellt also den zeitlichen Konzentrationsverlauf der Substanz in der durch den Detektor kontrollierten Gasphase dar. Die zur Bestimmung der Fläche notwendigen Grössen lassen sich direkt dem Detektorsignal bzw. dem Chromatogramm entnehmen.

a) Näherungsmethoden

Als erste Näherungsmethode zur Flächenbestimmung mit mathematischen Mitteln gilt die Dreiecksmethode. Die Fläche eines Signals kann dabei durch ein Dreieck aus Peakhöhe und Breite $b_{0,5}$ in halber Höhe des Peaks angenähert werden.

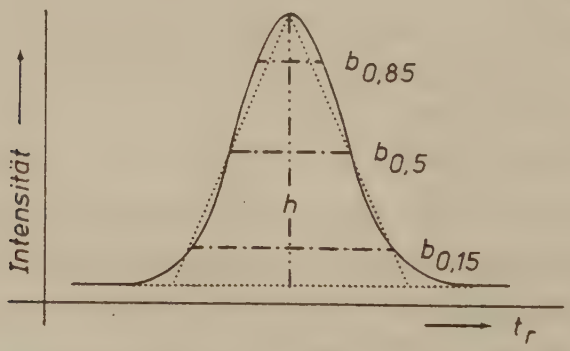

Abb. 3.1 Peakkenngrößen für Näherungsmethoden zur Flächenbestimmung gaschromatographischer Peaks

Die Fläche $A = h * b_{0,5}$ ist somit ein Maß für die Menge der gemessenen Substanz.

Werden Säule und Detektor nicht überlastet, ist die Halbwertsbreite $b_{0,5}$ unabhängig von der aufgegebenen Menge der Probe. Mit der oben gegebenen Einschränkung kann also, da $b_{0,5}$ etwa konstant ist und damit $A \sim h$, die ausgemessene Höhe h als Maßzahl für die Probenmenge gelten.

Alle Einflüsse auf die Peakform bei konstanter Dosiermenge, insbesondere Temperatureffekte, vermindern jedoch die Aussagekraft dieser Schnellmethode. Das Dreiecksverfahren ist zwar auch mit einem systematischen Fehler behaftet; bei idealem Gaußprofil der Signale werden nur ca. 94 % der tatsächlichen Fläche erfaßt. Werden jedoch alle in einem Chromatogramm auftretenden Peaks mit dieser Methode vermessen, hebt sich dieser Fehler heraus.

In der Praxis werden gute Ergebnisse erzielt, die für unsymmetrische Signalform durch Modifizierung der Methode nach Condal-Bosch (36) noch verbessert werden können. Dabei wird die Unsymmetrie durch Mittelwertbildung der Peakbreiten $b_{0,15}$ und $b_{0,85}$ in 15 bzw. 85 % der Peakhöhe berücksichtigt. Die Fläche A ergibt sich dann nach Gl. 3.6.

$$A = h * (b_{0,15} + b_{0,85}) / 2 \qquad (3.6)$$

b) Manuelle und mechanische Methoden

Diese Verfahren werden heute nur noch selten benutzt, sollen jedoch der Vollständigkeit halber hier kurz Erwähnung finden.

Als Erstes sei die Methode des Ausschneidens der Peaks aus dem registrierten Chromatogramm genannt. Sie wird immer dann Anwendung finden, wenn aufgrund der unregelmäßigen Peakform andere Methoden nur unbefriedigende Ergebnisse liefern. Auch kann durch subjektive Korrektur des Signalverlaufs bei überlagernden Peaks Einfluß auf die Auswertung genommen werden. Der Zerstörung des Chromatogramms wird durch photomechanisches Kopieren vorgebeugt. Dadurch kann die Auswertung beliebig oft wiederholt und die Sicherheit der getroffenen Aussage erhöht werden.

Als mechanisches Verfahren sei das Planimetrieren genannt. Es verlor jedoch an Bedeutung durch das Aufkommen der Kapillarchromatographie. Durch die dabei auftretenden scharfen und schmalen Peaks war die Methode weitgehend überfordert und lieferte nur sehr ungenaue Ergebnisse.

c) Automatische Integration

Die Aufnahme des ungewandelten analogen Detektorsignals kann durch stetig arbeitende Analogintegratoren erfolgen. Sie bestehen aus einer Kombination von elektrischem Widerstand und Kondensator (RC-Glied) und bilden das Flächenintegral durch Aufladen des Kondensators. Der resultierende Spannungswert ist dann ein Maß für die Fläche unter dem Signal.

Die fortschreitende technische Entwicklung und der rasche Preisverfall machten den routinemäßigen Einsatz elektronischer Integratoren in der gaschromatographischen Analyse möglich. Diese Geräte führen dabei mit variabel einstellbaren Arbeitsparametern eine automatische Verarbeitung der vom De-

tektor gelieferten Signale durch. Sie übernehmen die Peakerkennung, Retentionszeitbestimmung und die Flächenberechnung. Im allgemeinen können sie die im Laufe eines Chromatogramms auftretenden Daten speichern und nach Beendigung der Messung ein detailiertes Protokoll ausdrucken.

Der Flächenwert wird als Summe von Impulsen dargestellt, die während des Auftretens eines Signals vom Integrator erzeugt werden. Dieses ist gleichbedeutend mit der Digitalisierung des analogen Detektorsignals, wie sie bei Anschluß eines Gaschromatographen an digitale Rechensysteme durchgeführt werden muß. Diese Rechner sind dann in der Lage, die gewandelten Meßwerte mit Hilfe von speziellen Programmen zu verarbeiten und in gleicher Weise wie oben auszuwerten.

3.1.2 Umwandlung der Meßwerte in das Analysenergebnis

Die von den beschriebenen Methoden gelieferten Meßwerte müssen nun in verwertbare Analysendaten umgerechnet werden. Der einzuschlagende Weg hängt dabei von der zugrundeliegenden Fragestellung ab.

Will man die prozentuale Zusammensetzung eines Gemisches bestimmen, setzt man die Einzelflächenwerte ins Verhältnis zur Gesamtsumme (100 %) der Flächenwerte. Ist dabei der Proportionalitätsfaktor k_{pV} aus Gl. 3.5 für alle im Gemisch vorhandenen Verbindungen bekannt, so ist diese Angabe von "Meßwert-%" je nach Wahl von k gleichbedeutend mit der Angabe von Volumen-% oder Gewichts-%.

Sind die k-Werte jedoch nicht bekannt, können diese Ergebnisse mit einem großen Fehler versehen sein. Solange bei der Detektion der einzelnen Verbindungen der lineare Bereich des Detektors eingehalten wird, spielt die Genauigkeit der Probendosierung bei dieser 100 %-Methode keine Rolle.

Für die absolute Quantifizierung einer Substanz ist die Kenntnis des Faktors k unbedingt notwendig. Sie kann im Prinzip durch die Dosierung einer festen, bekannten Menge der Substanz erlangt werden. Da aber die Absolutdosierung in der Gaschromatographie mittels Injektionsspritzen meist Schwierigkeiten bereitet, ist es angebracht, eine Eichung über einen größeren Konzentrationsbereich durchzuführen. Eine Erhöhung der Meßgenauigkeit kann durch Mehrfachdosierung und Mittelwertbildung erreicht werden. Die Verdünnung der Analysenlösung mit einem niedrigsiedenden Lösungsmittel wird zur Erhöhung der Dosiergenauigkeit geringer Probenmengen herangezogen. Dabei werden zufällige Fehler bei der Dosierung ausgeglichen und die Linearität des Detektors in Abhängigkeit von der Aufgabemenge überprüft. Der Wert für k_{pV} ergibt sich aus der Steigung $\Delta S / \Delta c$ der Eichgeraden.

Mit diesem Wert für k_{pV} kann der gemessene Flächenwert korrigiert oder der jeweilige Analysenwert c_x direkt anhand der Eichgeraden ermittelt werden.

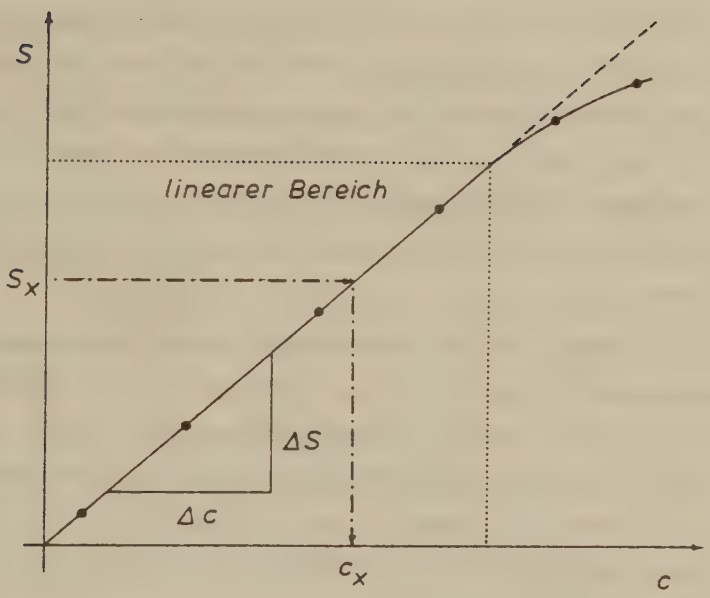

Abb. 3.2 Eichung des Detektorsignals für die quantitative Analyse

3.2 Die qualitative Analyse

3.2.1 Methoden der Identifizierung anhand des Retentionsverhaltens

Die einfachste Art, eine unbekannte Probe zu identifizieren, ist, ihre Retentionszeit t_r [1)] mit der einer Reinsubstanz zu vergleichen. Man analysiert die Probe und die gewählte Vergleichs-

1) Richtiger wäre das Retentionsvolumen V_r, was auch in der Literatur häufiger verwendet wird.
Unter isothermen Meßbedingungen ist jedoch $V_r \sim t_r$, so daß hier auch die Retentionszeit bzw. die reduzierte Retentionszeit t_r' benutzt werden kann.

substanz unter gleichen chromatographischen Bedingungen. Zeigen sie gleiches Retentionsverhalten, so ist ein erster Anhalt zur Identifizierung gegeben. Größere Sicherheit gewinnt man durch Änderung der Arbeitsparameter. Verhalten sich beide Substanzen nach Temperaturvariation oder nach Änderung der Trennphase immer noch gleich, kann eine Identität als gesichert gelten.

In der Praxis ist es jedoch schwierig, die Säulenparameter vollkommen konstant zu halten oder sie exakt zu reproduzieren. Daher ist es besser, die Vergleichssubstanz der zu analysierenden Probenlösung zuzumischen. Tritt außer der Peakerhöhung keine erkennbare Änderung des Signalprofils auf und läßt sich dieses auf einer anderen Trennphase wiederholen, handelt es sich um die gleiche Substanz.

Stehen keine geeigneten Vergleichssubstanzen zur Verfügung, muß zu anderen Hilfsmitteln gegriffen werden. Eine gebräuchliche Methode ist die Benutzung von Indexsystemen. Dabei wird von der Angabe der reinen Retentionszeiten abgegangen und das Retentionsverhalten in Verhältnis zu einem gewählten Bezugssystem beschrieben. Diese Arbeitsweise macht den Anwender unabhängig von den speziellen apparativen Gegebenheiten seines Analysengerätes und läßt den Vergleich gemessener Retentionsdaten mit tabellierten Werten zu. Verschiedene Indexsysteme (37-41) nutzen die Tatsache aus, daß bei homologen Reihen von Verbindungen die Logarithmen der reduzierten Retentionszeiten t_r' (das ist die um die Totzeit der Säule verminderte gemessene Retentionszeit) linear von den Siedepunktstemperaturen T_b ab-

hängen. Die Angabe der Siedepunktstemperatur kann ersetzt werden durch die Anzahl n der in der Substanz enthaltenen Kohlenstoffatome, da zwischen diesen beiden Größen ebenfalls eine Proportionalität besteht.

Als einfach anzuwendendes System hat sich der Index nach Kováts (42) durchgesetzt. Ausgehend von der homologen Reihe der n-Alkane werden den einzelnen Alkanen die willkürlichen Indexwerte $I_n = 100 * n$ zugewiesen. Wird die unbekannte Substanz c_x zwischen den Bezugssubstanzen c_n und c_{n+1} eluiert, dann wird der Indexwert I_x der Verbindung c_x nach Gl. 3.7 durch lineare Interpolation gefunden.

$$I_x = 100 * n + 100 * \frac{\lg t'_{rx} - \lg t'_{rn}}{\lg t'_{rn+1} - \lg t'_{rn}} \qquad (3.7)$$

Die Indices einer großen Anzahl von Verbindungen sind für gegebene Säulentemperaturen tabelliert und können mit dem gemessenen Indexwert verglichen werden. Durch Änderung der Säulentemperatur ergibt sich eine Abhängigkeit der Indexwerte von der Temperatur T. Der Wert $\Delta I / \Delta T$ kann als zusätzlicher Parameter zur Identifizierung herangezogen werden.

3.2.2 Spezifische Detektoren

Bestimmte Eigenschaften vieler Substanzen oder Substanzklassen lassen sich durch die Verwendung von Spezialdetektoren zur Anzeige bringen. Auch funktionelle Gruppen, Heteroatome und die

Kontrolle physikalisch-chemischer Reaktionen in dem Detektor selbst liefern spezifische Analyseninformationen.

Die Vielfalt der angewendeten eindimensionalen Methoden ist so groß, daß auf eine Beschreibung einzelner Verfahren verzichtet wird. Es sei hierzu auf Spezialliteratur verwiesen (43-45).

3.2.3 Spektroskopische Untersuchung der Eluate

Die einzelnen Komponenten eines Probengemisches können nach erfolgter Trennung auf der gaschromatographischen Säule spektroskopischen Analysenverfahren zur Identifizierung zugeführt werden.

Eine spezielle Art der Meßmethodik ist die direkte Kopplung des Gaschromatographen mit anderen Analysengeräten ohne den Zwischenschritt der Anreicherung durch präparative Verfahren. Die Analysentechnik der Gaschromatographie verlangt bei der Gerätekombination spezielle Verbindungselemente, um die jeweiligen Methoden kompatibel zu machen. Der Kopplungsmechanismus übernimmt dabei die Anpassung der oft sehr unterschiedlichen Meßbedingungen und schließt beide Geräte zu einem integrierten System zusammen.

Ein Überblick über die praktizierten Kopplungsmethoden ist in der Literaturübersicht (Kap. 2.1) gegeben.

An dieser Stelle wird die in der Arbeit als Detektionsverfahren angekoppelte Ultraviolett/Visible-Spektroskopie

näher betrachtet.

Mit der UV/VIS-Spektroskopie steht eine Methode zur Verfügung, die ein Analysieren der eluierten Substanzen in der Gasphase zuläßt. Die qualitative Zuordnung wird durch umfangreiche Spektrensammlungen ermöglicht, wobei durch visuellen oder rechnerunterstützten Vergleich mit den aufgenommenen Gasspektren die Identität festgestellt wird.

Die aufgetrennten Substanzen können auch einzeln und nacheinander von geeigneten Lösungsmitteln aufgenommen und so in Durchflußküvetten spektralphotometrisch untersucht werden. Dadurch kann den Problemen der gleichmäßigen Temperierung der Gasküvette, der thermischen Belastung hochmolekularer Proben und den katalytischen Effekten an den angrenzenden Wandungen begegnet werden. Der Informationsgrad der in den unterschiedlichen Aggregatzuständen aufgenommenen Spektren wird durch die verschiedenen Meßmethoden in den meisten Fällen nicht wesentlich beeinflußt.

In der UV/VIS-Spektroskopie ist der Anwendungsbereich auf Substanzen, wie konjugierte ungesättigte Systeme, aromatische Verbindungen sowie einige spezielle funktionelle Gruppen an Molekülen, begrenzt. Diese erhöhte Selektivität des Verfahrens gleicht den Nachteil der manchmal geringeren Ausprägung durch schwache Strukturierung der UV-Spektren zum Teil aus. So wird sie für spezielle analytische Probleme zu einem wertvollen Hilfsmittel. Für diesen Spektralbereich stehen Spektrensammlungen zum Vergleich zur Verfügung (46-48).

Der anfängliche hohe Zeitbedarf für das Registrieren der UV-

Spektren wurde durch die Entwicklung von Array-Detektoren in den Millisekundenbereich gerückt. Dadurch wurde eine Anpassung an die schnelle GC-Kapillartechnik erreicht. Die dabei anfallenden hohen Datenmengen können nur noch von hochentwickelten Rechnern bewältigt werden. Die Rechner übernehmen neben der Steuerung und Kontrolle des Meßablaufs auch die Auswertung der gemessenen Daten, was gerade bei dem Spektrenvergleich eine erhebliche Zeitersparnis bedeutet.

3.2.4 UV/VIS-spektroskopische selektive Detektion

Die UV/VIS-Spektroskopie war das erste spektralphotometrische Meßverfahren mit größerem Anwendungsbereich in der Analytik organischer Verbindungen. Einfache Bauweise und gute Handhabbarkeit der Geräte machen die exakte und reproduzierbare Gewinnung quantitativer und qualitativer Analyseninformationen möglich.

Das Auftreten charakteristischer Absorption der Anregungsstrahlung ist an das Vorhandensein einer chromophoren Verbindung gebunden. Somit ist diese Methode nicht universell für die Analyse einsetzbar. Das mag auf den ersten Blick als Nachteil erscheinen, für die besondere Aufgabe als gaschromatographischer Detektor bedeutet es jedoch eine erhöhte Selektivität. Der UV-Detektor kann parallel zu einem unspezifischen Detektor, z.B. FID, das Ergebnis der gaschromatographischen Trennung in Form eines zweiten Chromatogramms

kontrollieren. Zeigen beim Vergleich der beiden Chromatogramme Verbindungen mit beiden Detektoren ein Signal, so läßt diese Information eine erste Spezifizierung des Gesamttrennergebnisses zu. Von den als UV-aktiv erkannten Substanzen können dann in einem zweiten Schritt durch Veränderung der Meßmethode UV-Spektren aufgenommen werden, die eine Identifizierung erlauben.

Durch Auswertung von Chromatogrammen und Spektren lassen sich auch quantitative Analysen durchführen.

Grundlagen und Methoden zur Gewinnung qualitativer und quantitativer Aussagen aus UV-Spektren werden in den folgenden zwei Abschnitten kurz vorgestellt.

3.2.4.1 Das UV-Spektrum als Lieferant qualitativer Informationen

Setzt man ein Molekül elektromagnetischer Strahlung aus, so kann das Molekül durch Absorption von Energie in einen elektronisch angeregten Zustand übergehen. Im Falle der Absorption von Strahlung des ultravioletten Spektralbereichs ist dieses mit Elektronenübergängen zwischen bestimmten Molekülorbitalen verbunden.

Die Energie für die Elektronenübergänge wird von elektromagnetischer Strahlung verschiedener Wellenlänge geliefert. Das Spektrum der Strahlung kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Im Vakuum-UV (120 - 185 nm) werden die Elektronen in

σ-Bindungen angeregt. Da solche Bindungen in allen mehratomigen Molekülen vorkommen, ist diese Absorption für die qualitative Identifizierung wenig charakteristisch.

Informativer und leichter zu messen ist die Anregung von Elektronen der π-Orbitale oberhalb von 200 nm. Dabei geht der Bereich des nahen UV bis 400 nm. Zwischen 400 und 750 nm erstreckt sich der sichtbare (VIS) Bereich, in dem die Absorption dem Betrachter schon durch die Farbe der Verbindung deutlich gemacht wird.

Die Strahlung der in der UV/VIS-Spektroskopie benutzten Wellenlängen regt gleichzeitig Schwingungs- und Rotationsübergänge des Moleküls an. Dadurch wird die ursprünglich scharfe Absorptionslinie verbreitert. Sie zeigt eine Feinstruktur, die bei Messung in der Gasphase gut sichtbar ist, jedoch durch die Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen überlagert wird. Die Folge davon sind breite Absorptionsbanden, die das charakteristische Bild der UV-Spektren von gelösten Substanzen prägen.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten einfachen aromatischen Verbindungen zeigen Absorptionen im nahen UV. Sie rühren von den π-π^*-Übergängen der Elektronen in den C=C-Doppelbindungen her. Das Maximum dieser Absorption liegt für eine isolierte C=C-Doppelbindung bei 190 nm, wird aber durch Konjugation im aromatischen System zu längeren Wellenlängen verschoben. Absorptionsbanden mittlerer Intensität im Gebiet zwischen 210 und 300 nm sind in den meisten Fällen aromatischen Verbindungen zuzuordnen.

Charakteristisch ist dabei die längstwellige Absorptionsbande des Benzols bei 260 nm, die eine starke Feinstruktur zeigt. Durch induktive und mesomere Effekte von Substituenten am Benzolring wird die Lage und Intensität dieser Bande beeinflußt. Meist erfolgt dabei eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen (Rotverschiebung oder bathochromer Effekt). Die Auswirkungen unterschiedlicher Substituenten auf das Benzolspektrum sind in fast allen Fällen deutlich genug, um anhand der Spektren eine Unterscheidung treffen zu können. Bei mehrfach substituierten Benzolen ruft die para-Stellung eine deutliche Intensitätssteigerung der Absorption bei 260 nm hervor. Para-ständige Gruppen mit elektronisch entgegengesetzten Effekten (NH_2- und-NO_2) bewirken zusätzlich eine starke Rotverschiebung der Bande. So ist auch eine Unterscheidung der stellungsisomeren Derivate anhand der Spektren möglich.

Nur im Falle ähnlicher Substituenten ist die Grenze der Differenzierung erreicht. Alkylbenzole, die sich nur durch die Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten unterscheiden, zeigen fast identische Spektren. Hier kann dann die Gaschromatographie durch Auftrennung der Substanzen unterstützend eingesetzt werden.

Liegen zwei oder mehr chromophore Verbindungen gleichzeitig vor, so ist die Gesamtabsorption aus den Einzelabsorptionen bei der jeweiligen Wellenlänge additiv zusammengesetzt. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß man sich dabei im linearen Bereich der analytischen Methode befindet. Durch Lösen

mathematischer Gleichungssysteme können die Einzelabsorptionen berechnet werden; so ergänzt hier im Gegensatz zu dem obigen Beispiel die UV-Spektroskopie die Gaschromatographie bei nicht erfolgter Auftrennung eines Probengemisches in sinnvoller Weise.

3.2.4.2 Quantitative Analyse durch UV-Spektroskopie

Zur Aufnahme von UV-Spektren werden die zu untersuchenden Verbindungen in Lösung gebracht. Dazu sind die Lösungsmittel geeignet, die in dem gewählten Meßbereich selbst keine Absorptionsbanden zeigen und mit den Verbindungen keine störenden Wechselwirkungen eingehen. Bei ausreichender Verdünnung ist dann die Absorption für die entsprechende Wellenlänge von der Intensität der Strahlungsquelle unabhängig und proportional der Konzentration der Substanz. Der Zusammenhang wird im Lambert-Beerschen Gesetz formuliert.

$$E_\lambda = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon_\lambda * c * d \qquad (3.8)$$

E_λ = Extinktion
ϵ_λ = wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient
I_0 = Strahlungsfluß vor der Probe
I = Strahlungsfluß hinter der Probe
c = Konzentration der Probenlösung
d = Schichtdicke der durchstrahlten Probe

Die Extinktion ist eine dimensionslose Größe. ϵ_λ als molarer Extinktionskoeffizient trägt daher die Dimension $\frac{1}{mol * cm}$.

Der lineare Bereich des Lambert-Beerschen Gesetzes ist nach oben durch die Konzentration der Analysenlösung, nach unten durch den Fehler bei der Messung kleiner Extinktionen begrenzt. Günstig ist die Einhaltung eines Bereiches zwischen E = 0,2 und E = 1,3, da hier die Funktion der Meßfehler in Abhängigkeit von der Extinktion ein Minimum aufweist. Zur Bestimmung der Konzentration einer vorgegebenen Probenlösung muß der molare Extinktionskoeffizient bekannt sein. Dieser wird durch Eichung bei der entsprechenden Wellenlänge mit einer Lösung bekannter Konzentration anhand der gemessenen Extinktion berechnet. Bei Aufstellung der Eichgeraden durch Vermessen mehrerer Lösungen verschiedener Konzentrationen kann die gesuchte Konzentration durch zeichnerische oder mathematische Interpolation ermittelt werden. Der zugehörige Extinktionskoeffizient ergibt sich aus der Steigung $\Delta E/\Delta c$.

Die quantitative Analyse kann nicht nur durch Messung bei einer festen Wellenlänge, sondern auch durch Aufnahme eines Substanzspektrums durchgeführt werden. Die Fläche unter diesem Spektrum ist dann das Maß für die Menge der Substanz. Die Fläche A_a unter dem gemessenen Spektrum ergibt sich bei Verarbeitung des analogen Meßsignals durch Integration der Extinktionswerte zwischen der Startwellenlänge λ_s und der Endwellenlänge λ_e nach Gl. 3.9.

$$A_a = \int_{\lambda_s}^{\lambda_e} E_\lambda \, d\lambda \qquad (3.9)$$

Wird das von Spektrometer gelieferte analoge Meßsignal für

die Verarbeitung auf speziellen Rechnern digitalisiert, wird der Flächenwert A_a durch Summierung der mit der Schrittweite $\Delta\lambda$ aufgenommenen Extinktionen E_k als Flächenwert A_d angenähert

$$A_a \approx A_d = \sum_{k=s}^{k=e} E_k \Delta\lambda \qquad (3.10)$$

Die ermittelten Flächenwerte sind bei festgelegtem Scanbereich eine Funktion der Konzentration und können über den erforderlichen Konzentrationsbereich geeicht werden.

Diese Methode benötigt zwar einen höheren Eichaufwand, bietet aber den Vorteil, daß man beim Vergleich mit mengenmäßig kalibrierten Reinsubstanzspektren gleichzeitig neben der Identifikation eine quantitative Analyse durchführen kann. Dieses gelingt natürlich nur bei Einsatz elektronischer Rechner in zeitlich vertretbarem Rahmen.

Wie bei der qualitativen Analyse bleibt auch die quantitative Bestimmung beim Vorliegen mehrerer Komponenten in einer Probenlösung möglich. Enthält die Mischung n Komponenten, so müssen mindestens n Eichwerte zur Verfügung stehen. Die Anwendung der Matrizenrechnung auf das resultierende Gleichungssystem liefert die eine Lösung in Form der n gesuchten Konzentrationswerte (Kap. 6.3.4). Die Genauigkeit bei großem n ist jedoch unbefriedigend. Die exakte Bestimmung der einzelnen Extinktionskoeffizienten bzw. Flächenwerte und die folgende Fehlerfortpflanzung während der Rechnung sind die limitierenden Faktoren. Auch hier bietet sich die vorausgehende gaschromatographische Trennung an.

So stellt die Kombination eines Gaschromatographen mit einem UV-Spektrometer für die Analyse in der organischen Chemie eine leistungsfähige Erweiterung dar.

Kann die Spektroskopie aufgrund mangelnder Selektivität ähnlichen Substanzen gegenüber keine eindeutige analytische Aussage machen, bietet die Trennung durch Ausnutzen stofflich-physikalischer Unterschiede einen Ausweg. Versagt andererseits die Trennmethode, so springt das spektroskopische Verfahren mit der Möglichkeit der simultanen Bestimmung mehrerer Komponenten nebeneinander ein.

Deutlich sichtbar wird der Vorteil dieser Kombination bei der Analyse von Vielkomponentengemischen, wo auch die UV-Spektroskopie an ihre Grenzen stößt.

Der mathematische Aufwand läßt sich durch die vorgeschaltete Trennmethode reduzieren. Die teilweise Auftrennung in Substanzgruppen durch gezielte Beeinflussung der Trennbedingungen ermöglicht einfachere Auswertungsverfahren. Dieses führt zu genaueren Analysenergebnissen. Eine Verkürzung der Analysenzeiten wird dadurch erreicht, daß die Einhaltung optimaler Trennbedingungen in der Gaschromatographie nicht notwendig ist.

4 Beschreibung der Meßanordnung

In Abb. 4.1 ist der Gesamtaufbau der verwendeten Meßanordnung dargestellt. Sie besteht aus dem Gaschromatographen G und dem UV-Spektralphotometer S mit den angeschlossenen Registriereinheiten. Die Geräte werden durch die Kopplungselemente verbunden. Das Rechnersystem übernimmt die Speicherung und Auswertung der anfallenden Analysendaten.

Im folgenden werden die einzelnen Komponenten der Meßanordnung näher beschrieben.

4.1 Der Gaschromatograph

4.1.1 Beschreibung der Standardapparatur

Bei dem verwendeten Gerät [1] handelt es sich um einen Gaschromatographen mit groß ausgelegtem Ofenraum zur Aufnahme von analytischen Trennsäulen. Das Fraktometer ist als Doppelsäulengerät konzipiert. Die installierten Detektoren - Flammenionisations- und wärmeleitfähigkeitsdetektor - ermöglichen Messungen im Differenzverfahren. Die jeweilige Vergleichsmeßzelle ist an eine Leersäule angeschlossen, durch die nur reines Trägergas hindurchströmt. Dadurch können Spannungs-, Temperatur- oder Druckschwankungen im System kompensiert werden. Neben den Regeleinheiten für die Gas- und Spannungsversorgung steht noch ein Temperaturprogrammer zur Verfügung. Dadurch besteht die Möglichkeit, mit zeitlich

---

1) HP 5750, Hewlett-Packard, F & M Division, Avondale

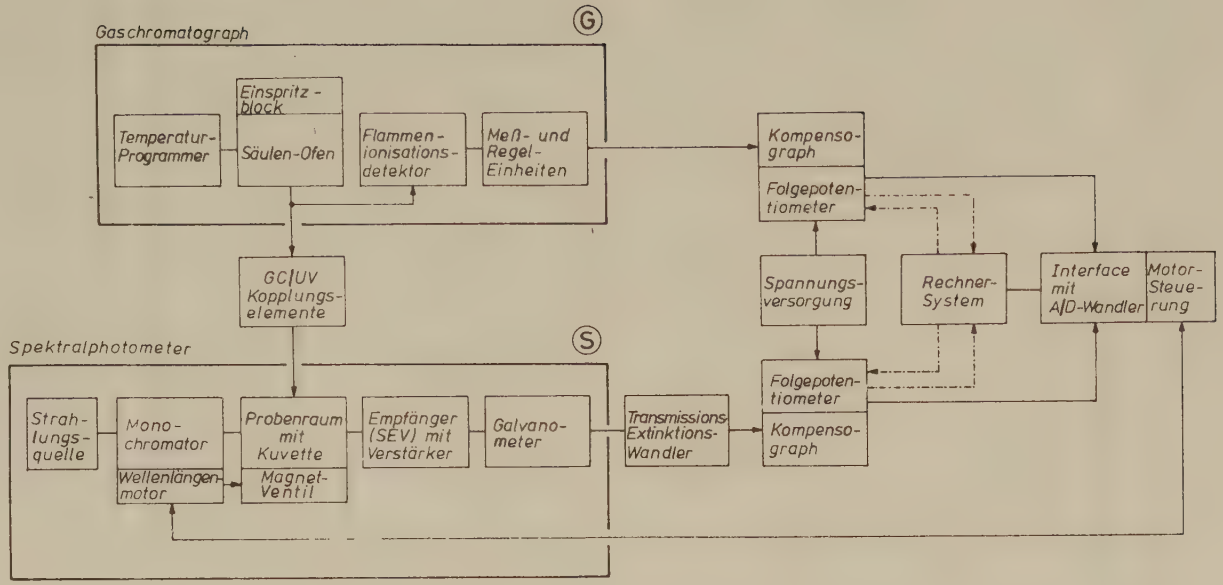

Abb. 4.1 Blockschaltbild der rechnergesteuerten GC/UV - Meßkombination
(—·— = zusätzliche Verbindungen bei Betrieb mit Analogrechner)

gesteuertem Temperaturverlauf im Ofenraum die Trennung auf der Säule zu optimieren. Diese Temperaturprogrammierung kann mit anschließendem automatischem Öffnen und Schließen des Ofendeckels zyklisch wiederholt werden.

4.1.2 Modifikationen

Für die speziellen Belange der hier verwendeten Meßanordnung wurden an dem Gaschromatogrphen einige konstruktive Änderungen vorgenommen. Die der Trennung auf der Säule folgende UV-spektrometrische Analyse der einzelnen Substanzen verlangt, daß die Eluate dem Spektrometer unzersetzt zugeführt werden. Da aber die gaschromatographischen Peaks zur Auslösung von Steuerfunktionen im Ablauf der Analyse benötigt werden, ist die Kontrolle des gesamten Trennergebnisses durch einen nicht spezifischen Detektor am Ende der Trennsäule unumgänglich. Der serienmäßig vorhandene Wärmeleitfähigkeitsdetektor genügt zwar diesen Forderungen, wurde aber wegen seiner geringen Empfindlichkeit und wegen seines relativ großen Totvolumens nicht verwendet.

Vielmehr wurde der Trägergasstrom am Ende der Trennsäule durch ein einfaches Kapillar-T-Stück geteilt und ein Teil des Gases dem Flammenionisationsdetektor zugeführt. Anstelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors wurde ein induktiv beheizter Röhrenofen installiert. Die Temperatur des Röhrenofens wurde auf die im Verlauf einer Analyse vorkommende maximale

Temperatur eingestellt. Der andere Zweig des Kapillarsplits wurde auf diesem Wege aus dem Ofenraum des Gaschromatographen hinausgeführt, ohne daß die Gefahr der Kondensation der Substanzen in der Kapillare gegeben war. Das Splitverhältnis FID zu UV wurde durch vorsichtiges Abquetschen der Kapillaren auf ein definiertes Maß (7:1) zugunsten des Spektralphotometers eingestellt. Zugleich werden störende Druckschwankungen, hervorgerufen durch Eintritt des Trägergases in das Lösungsmittel, gedämpft.

4.2 Das UV-Spektralphotometer

4.2.1 Beschreibung des Meßgerätes

Als selektiver Detektor für die gaschromatographischen Eluate wurde das Spektralphotometer PMQ II [1] eingesetzt. Die von einer Deuteriumlampe [2] ausgehende Strahlung - nutzbarer Bereich 185 - 325 nm - wird im Quarzmonochromator [3] spektral zerlegt. Die spektrale Bandbreite kann manuell oder automatisch durch Änderung der Breite von Eintritts- und Austrittsspalt variiert werden. In dem temperierbaren Probenraum wird die Anregungsstrahlung durch die Probe geführt und fällt auf einen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV). Die dort gemessene Spannung wird verstärkt und über ein Galvanometer angezeigt. Zusätzlich kann das Signal auf einem Schreiber aufgezeichnet werden.

---

1) Fa. Carl Zeiss, Oberkochen
2) W 30 DS, Fa. Carl Zeiss, Oberkochen
3) M 4 Q III d, Fa. Carl Zeiss, Oberkochen

4.2.2 Zusatzgeräte

Die vorhandene Grundausrüstung wird durch zusätzliche Geräte zu einer halbautomatischen Meßanordnung erweitert. Zur automatischen Einstellung des Wertes T = 100 % auf der Transmissionsskala wurde am Monochromator eine Spaltsteuergruppe angebracht. Befindet sich reines Lösungsmittel als Referenzsubstanz in der Küvette, wird durch Betätigen eines Mikroschalters über einen zusätzlichen Verstärker ein Spaltsteuermotor betrieben. Dieser Motor verändert die Breite von Eintritts- und Austrittsspalt solange, bis der 100 %-Punkt der Skala erreicht ist.

Um Spektren aufzunehmen, wurde der Monochromator mit einem Wellenlängenmotor ausgerüstet. Dieser Motor ermöglicht einen kontinuierlichen Vorschub der Wellenlänge und läßt über ein 10-stufiges Getriebe verschiedene Scan-Geschwindigkeiten zu. Dabei lassen sich Anfangs- und Endwellenlänge des Spektrums durch Endlagenschalter beliebig einstellen.

Beim kontinuierlichen Messen der gaschromatographisch getrennten Substanzen sind kleine Totvolumina im Verlauf des Lösungsmittelstromes anzustreben. Daher wurde mit einer Mikrodurchflußküvette [1] gearbeitet. Zur quantitativen Auswertung des Meßsignals wurde das gemessene Transmissionssignal über einen Transmissions-Extinktions-Wandler (TE-Wandler) direkt in ein Extinktionssignal umgewandelt und dann auf einem Schreiber registriert. Die Trennung von Gas und Flüssigkeit erfolgt in der Küvette. Sie besitzt neben den Anschlußstutzen

---

1) Fa. Hellma-Küvetten, Müllheim

für Zufluß und Austritt der Flüssigkeit einen dritten Stutzen, durch den das Trägergas vor der Meßkanalbohrung aus dem System entweichen kann. Um eine optimale Ausleuchtung der Küvette zu gewährleisten, wurde statt des normalen Küvettenhalters eine Mikroküvetteneinrichtung verwendet. Diese besteht aus einem speziellen Probenwechsler mit justierbaren Anschlägen und Halterungen für die Mikroküvetten. Durch zusätzliche Linsen wird der Monochromatorspalt hinter dem Austrittsfenster der Küvette abgebildet. Die Begrenzung der Höhe des Eintrittsspaltes auf etwa 2 mm durch eine Einsteckblende verhindert die Beugung der Anregungsstrahlung an den Kanten des Eintrittsfensters der Küvette und garantiert einen ungehinderten Strahlungsverlauf.

4.2.3 Automatisierung des Wellenlängenmotors

Durch den Einsatz eines Digital-Rechners läßt sich das Spektralphotometer als ein Gerät zur vollautomatischen Spektrenaufnahme verwenden. Dazu wird das Startrelais des Wellenlängenmotors über ein spezielles Interface, das in Kapitel 5.2.2.2 noch beschrieben wird, betätigt.
Das Rücklaufrelais wird kurzgeschlossen, so daß der Motor bei Erreichen des entsprechenden Endlagenschalters automatisch in seine Ausgangsposition zurückkehrt. Er ist dann sofort für ein neues Starten durch den Rechner bereit. Der Kurzschlußstromkreis kann durch einen eingebauten Schalter

unterbrochen werden. Auf diese Weise bleibt der Meßbetrieb bei festeingestellter Wellenlänge möglich.

4.3 GC - UV - Kopplungselemente

4.3.1 Aufgabe der Kopplungselemente

Die Schwierigkeit bei der Kopplung des Gaschromatographen mit dem Spektralphotometer besteht in der unterschiedlichen Meßmethodik der Verfahren. Bei der geschromatographischen Trennung liegen die Substanzen gasförmig vor, während die Proben bei der UV-Spektroskopie in geeigneten Lösungsmitteln verdünnt zur Messung gelangen. Zwar bestehen keine großen Unterschiede zwischen UV-Gasspektren und UV-Spektren von gelösten Substanzen, jedoch bedingt die Gasanalyse einen erheblich höheren apparativen Aufwand.

Die Kopplungselemente sollen die Aufgabe übernehmen, die von der Trennsäule eluierten Substanzen nacheinander aufzunehmen und sie ohne wesentliche Verschlechterung des Trennergebnisses zur Meßzelle zu transportieren. Dabei muß vor der Meßzelle das Trägergas von der Flüssigkeit getrennt werden und die technischen Voraussetzungen für das Messen mit kontinuierlichem Lösungsmittelfluß sowie für die Spektrenaufnahme bei angehaltenem Lösungsmittelfluß müssen geschaffen werden.

4.3.2 Aufbau und Arbeitsweise der Kopplungselemente

In Abb. 4.2 ist der Aufbau der Kopplungselemente gezeigt. Vom Lösungsmittelreservoir wird das Lösungsmittel durch ein geeignetes Pumpsystem zur Mischkammer transportiert. Die Mischkammer besteht aus einem U-Rohr aus Glas mit geringem Innendurchmesser. Im Scheitelpunkt des U-Rohres befindet sich ein Stutzen, durch den das Trägergas zusammen mit dem gaschromatographischen Eluat dem Lösungsmittelstrom zugespeist wird.

Die zwangsweise erfolgende Segmentierung bringt den Vorteil mit sich, daß sich die durch die gaschromatographische Analyse erhaltenen Konzentrationsprofile der Substanzen in den Lösungsmittelstrom übertragen lassen. Die Substanz, die sich in der eingeschlossenen Gasblase befindet, wird von den beiden benachbarten Flüssigkeitssegmenten aufgenommen. Sie wird ohne meßbaren Memory-Effekt zur Küvette transportiert,und dort werden Trägergas und Flüssigkeit voneinander getrennt. Dadurch werden die Segmente wieder zu einem kontinuierlichen Profil zusammengefügt.

Der Stutzen bildet zugleich eine horizontale Drehachse, um die die Mischkammer um einen Winkel zwischen 0° und 90° verdreht werden kann. Beim Eintritt des Trägergases erfolgt eine Segmentierung des Lösungsmittelstromes. Durch die variable Winkeleinstellung kann die Größe der Flüssigkeitssegmente beeinflußt werden. In der waagerechten Stellung werden größere Segmente erhalten, während in der senkrechten Stel-

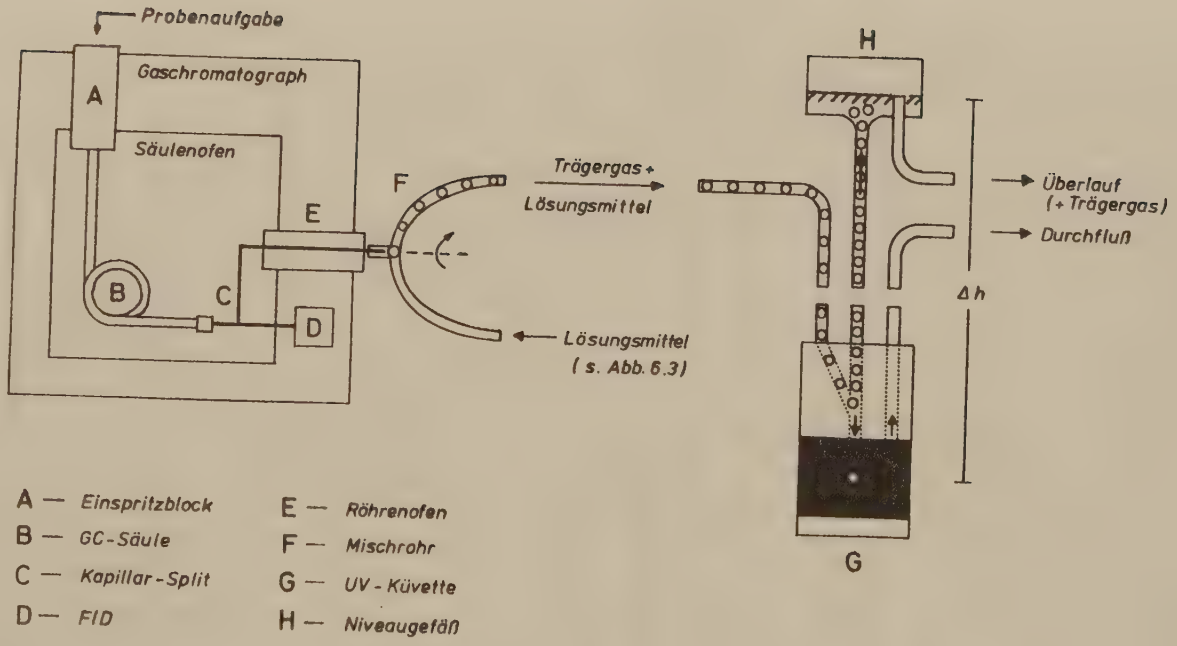

Abb. 4.2 Aufbau des Analysensystems mit den Kopplungselementen für die kombinierte GC/UV-Analyse

Konzentration der Substanz in der Meßzelle bestimmt. Das nachströmende Gas-Flüssigkeitsgemisch wird während der Spektrenaufnahme durch das Überlaufgefäß abgeleitet.

Da die gaschromatographische Analyse während des Wellenlängenscans nicht unterbrochen wird, stehen in dieser Zeit im Gaschromatogramm auftretende weitere Substanzen für eine UV-spektroskopische Vermessung nicht zur Verfügung.

Nach Beendigung der Spektrenaufnahme öffnet das Magnetventil und der wiedereinsetzende Lösungsmittelstrom spült die Substanz aus der Meßzelle hinaus. Eine wichtige Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse ist die exakte und schnelle Wiedereinstellung des Lösungsmittelflusses und des Splitverhältnisses in der Küvette nach dem Öffnen des Magnetventils. Daß diese Voraussetzung erfüllt war, wurde durch wiederholte Überprüfung bestätigt.

4.3.3 Lösungsmittelfördersystem

Für die Genauigkeit und die Richtigkeit der durchgeführten Analysen unter den gewählten standardisierten Bedingungen ist die genaue Einhaltung der Meßparameter von großer Wichtigkeit. Vor allem für die quantitative Analyse mittels spektralphotometrischer Detektion ist ein über lange Zeit konstanter Lösungsmittelfluß notwendig.

Die bei der Übertragung der gaschromatographisch getrennten Substanzen in den Lösungsmittelstrom entstehenden Konzentra-

tionsprofile sind Funktionen der Lösungsmittelgeschwindigkeit. Dieses wird bei der Eichung des UV-Signals für die quantitative Analyse durch Optimierung des Lösungsmittelflusses berücksichtigt. Das Lösungsmittelfördersystem muß die Konstanz und die Reproduzierbarkeit des gefundenen optimalen Durchsatzes gewährleisten.

Als geeignete Methode der Förderung geringer Flüssigkeitsmengen wurde die Methode der Druckförderung gefunden. In ein Stahlgefäß mit ca. 2,5 Litern Fassungsvermögen wird das Lösungsmittel eingefüllt. Stickstoffgas wird eingeleitet und über ein auf dem Stahlgefäß befindliches Reduzierventil ein definierter Druck eingestellt. Das Lösungsmittel wird durch eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende Stahlkapillare herausgedrückt. Dabei dient die Kapillare gleichzeitig als Strömungswiderstand.

Der Stickstoffvordruck wird über ein am Gaschromatographen befindliches Nadelventil geregelt. Geringe Schwankungen des Förderdruckes im Verlauf längerer Meßserien, bedingt durch den fallenden Lösungsmittelstand im Vorratsgefäß, können durch Nachregeln an diesem Nadelventil leicht ausgeglichen werden.

Im Kap. 6.1 sind die Ergebnisse der Untersuchung zur Reproduzierbarkeit des Lösungsmittelflusses und die Abhängigkeit von anderen Meßparametern zusammengefaßt.

4.4 Ausgabe der analogen Meßsignale

Die vom Gaschromatographen und vom TE-Wandler gelieferten analogen Meßsignale werden von Kompensographen aufgezeichnet. Diese Geräte sind mit Folgepotentiometern ausgerüstet, über die die registrierten Signale in einem bestimmten vorgewählten Bereich an die angeschlossenen Auswertesysteme weitergegeben werden können.

Die Kompensographen sind über ein dreiadriges Kabel mit dem Rechnerinterface verbunden. Zwei Anschlüsse dienen jeweils der Spannungsversorgung des Folgepotentiometers, die durch zwei 10-Volt-Netzteile übernommen wird. Über den dritten Anschluß wird das Signal vom Schleifer des Folgepotentiometers zum Rechnerinterface übertragen.

Die Kompensographen sind mit stufenlos regelbaren Meßbereichswählern ausgestattet. Bei der Wahl der Meßbereiche für die gaschromatographische und die UV-spektrometrische Analyse müssen bestimmte Voraussetzungen beachtet werden.

Die Methode der Signalübertragung über die Folgepotentiometer an den Rechner grenzt den übertragbaren Signalbereich auf einen vollen Skalenausschlag des Kompensographen ein. Die Einhaltung dieser Grenzen kann bei der gaschromatographischen Analyse einerseits durch Änderung des Meßbereichs am Kompensographen bei gegebener Einspritzmenge, andererseits durch Variation der Einspritzmenge bei festem Meßbereich erreicht werden. Welche Maßnahme ergriffen wird, hängt vom Substanzbedarf der nachfolgenden spektralphotometrischen

Analyse ab. Man sollte aber im Hinblick auf die Genauigkeit der Auswertung darauf bedacht sein, den gesamten Skalenbereich möglichst gut auszunutzen.

Anders als bei der gaschromatographischen Analyse sind bei der UV-spektroskopischen Methode Anfangs- und Endpunkt der Meßwertskala durch das zugrundeliegende Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz festgelegt. Auf der Durchlässigkeitsskala sind das die Punkte 100 %- und 0 %-Transmission, in Extinktion ausgedrückt die Punkte 0 und ∞ . So muß das Signal, das durch einen Vollausschlag des Galvanometers bzw. des TE-Wandlers hervorgerufen wird, mit der vollen Skalenbreite des angeschlossenen Kompensographen in Einklang gebracht werden.

Diese einmal festgelegte Meßbereichseinstellung wurde auch zur quantitativen Eichung des Systems benutzt. Daher mußte bei der folgenden Durchführung von Analysen der Nullpunkt und der maximale Ausschlag des Kompensographen sorgfältig überprüft werden.

4.5 Meßmethodik

Das so konzipierte Meßsystem läßt zwei verschiedene Methoden der Analyse zu:

1. Kontinuierlicher Lösungsmittelfluß bei fester Wellenlänge
2. Spektrenaufnahme im Scan-Betrieb

4.5.1 Kontinuierlicher Lösungsmittelfluß bei festeingestellter Wellenlänge

Bei kontinuierlichem Lösungsmittelfluß und feststehendem Monochromator kann für die in einem Chromatogramm auftretenden Substanzen die Unterscheidung in absorbierende und nichtabsorbierende Verbindungen getroffen werden. Die maximalen Extinktionskoeffizienten der meisten substituierten Benzole, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wurden, liegen im Bereich zischen 250 und 300 nm. Bei Einstellung einer Wellenlänge in diesem Bereich wird beim Auftreten einer aromatischen Substanz vom Spektralphotometer ein Signal geliefert, das dem Konzentrationsverlauf der Substanz in dem Lösungsmittel entspricht. Das Konzentrationsprofil wird bei geeigneter Lösungsmittelgeschwindigkeit im wesentlichen durch das Profil des GC-Peaks bestimmt. Dieses Profil bleibt beim Einkondensieren der Substanz in das Lösungsmittel durch das Segmentieren der Flüssigkeit bis zum Eintreffen an der Küvette erhalten. Daher läßt die Fläche unter dem Signalverlauf durch Integration und Eichung eine quantitative Analyse für die betreffende Substanz zu. Neben der Zuordnung in die aliphatische oder aromatische Verbindungsklasse sind weitere qualitative Informationen nur schwer zu erlangen. Der Zugang dazu wird durch Änderung des Meßablaufs erreicht.

4.5.2 Spektrenaufnahme im Scan-Betrieb

Bei der zweiten Methode wird der Lösungsmittelfluß gestoppt, wenn die Substanz ihre maximale Konzentration in der Küvette erreicht hat. Wird nun der Wellenlängenmotor gestartet, kann ein UV-Spektrum der eingeschlossenen Substanz in dem vorgegebenen Wellenlängenbereich aufgenommen werden. Die dadurch gewonnene zweidimensionale Information - die Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion - ist für jede UV-absorbierende Substanz spezifisch und kann durch Vergleich mit bekannten Spektren zur qualitativen Identifizierung herangezogen werden.

Darüber hinaus bleibt die Möglichkeit der quantitativen Analyse durch Bestimmung der Fläche unter dem Signalverlauf erhalten. Dabei muß die Voraussetzung der Reproduzierbarkeit der im Lösungsmittelstrom gebildeten Konzentrationsprofile ebenfalls erfüllt sein, da die notwendigen Vergleichswerte durch Eichung des Systems bei festgelegten Meßbedingungen erfolgt ist.

5 Meßwerterfassung und Meßwertauswertung

Die von dem Meßsystem gelieferten und von den Kompensographen über die Folgepotentiometer verstärkten Meßwerte werden von einem Rechner erfaßt und ausgewertet. Die daraus gewonnenen Daten liefern qualitative und quantitative Analysengrößen. Für die Auswertung standen zwei verschiedene Rechnersysteme zur Verfügung.

5.1 Analoge Meßwerterfassung

Rechnersysteme, die nach einem vorgegebenen Programm Meßsignale verarbeiten, werden als programmgesteuerte Rechner bezeichnet. Entsprechend der Arbeitsweise der Rechenelemente und dem Charakter der verarbeiteten Signale werden zwei Rechnertypen unterschieden: Analogrechner und Digitalrechner. Im Gegensatz zu digitalen Rechenmaschinen, die ausschließlich nicht stetig, mit diskreten Ziffernfolgen operieren, ist der Analogrechner durch die überwiegend stetige Arbeitsweise seiner Rechenelemente charakterisiert.

Ein Analogrechner arbeitet also mit kontinuierlichen Informationszuständen. Die Meßwertverarbeitung erfolgt dabei durch ein System von Rechenelementen, die zu einem bestimmten Rechenprogramm verbunden werden können. Konventionelle Analogrechner besitzen als aktive Rechenelemente hauptsächlich Integratoren und Summierer, mit denen unter anderem auch die Lösung gewöhnlicher Differen-

tialgleichungen möglich ist. Das setzt voraus, daß das bearbeitete Problem durch Lösung oder Annäherung von Differentialgleichungen dem Rechner durch geeignete Programmierung zugeführt werden kann.

5.1.1 Der Analogrechner

Der bei dem vorhandenen Meßsystem zur Auswertung verwendete Analog/Hybrid-Rechner [1] stellt eine Zwischenstufe zwischen digitalen und analogen Rechnern dar. Durch zusätzlich vorhandene digitale Bausteine, wie Flip-Flops, UND-Gatter, Komparatoren sowie durch eine interne Uhr wird der Rechner in die Lage versetzt, auch digitale Steuersignale zu verarbeiten. Diese digitalen Signale können dabei die Zustände "true" und "false" annehmen, was durch die Spannungswerte 5 Volt bzw. 0 Volt ausgedrückt wird. Diese Erweiterung erschließt die Möglichkeit, die analogen Bauteile in zeitlich festgelegten Zeitabschnitten zu steuern und zu regeln.

Die Anschlüsse für die analogen und logischen Bauteile sind übersichtlich auf einem abnehmbaren Steckbrett angeordnet. Sie können dort durch Kabel in geeigneter Weise zu einer Programmschaltung verbunden werden. Die analogen Bauteile lassen sich über ein System von Schaltern einzeln ansteuern und die jeweils anliegenden Spannungen auf einem Voltmeter oder einem Digitalvoltmeter ausgeben. Die Zustände der logischen Bauteile werden auf einem Kontrollbrett durch Licht-

---

1) Modell 380, Fa. EAI

signale angezeigt und können auch von dort über Druckschalter verändert werden. Über 36 Potentiometer lassen sich die für den Programmablauf benötigten Koeffizienten einstellen. Die eingestellten Werte können ebenfalls durch die vorhandenen Voltmeter kontrolliert werden.

Die erhaltenen Meßergebnisse werden über spezielle Ausgänge auf einem X-Y-Plotter oder einem Sichtschirm ausgegeben. Dabei wird die Zeitachse vom Rechner selbst vorgegeben. Dieses kann umgangen werden, indem man die an den einzelnen Rechenelementen anliegenden Spannungen separat auf geeigneten Schreibern mit konstantem Papiervorschub registrieren läßt.

5.1.2 Programmierung des Analogrechners

Die für die Problemstellung zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten wurden durch die beiden Signalgeber - FID des Gaschromatographen und TE-Wandler am Spektrometer - gegeben. Beide Signale sind massenproportional, und so ist die Fläche unter dem Signalverlauf nach Eichung ein quantitatives Maß für die jeweilige Substanz. Diese Fläche läßt sich durch Integration des Signals über die Zeit als ein Spannungswert durch den Analogrechner darstellen.

Die auf dem Rechner programmierte Rechenschaltung sollte daher die Flächenbestimmung sowie die Speicherung und Registrierung der Analysenergebnisse ermöglichen.

Dazu wurde das über das Folgepotentiometer der Kompensographen verstärkte Signal des Gaschromatographen und des UV-Spektrometers auf je einen Integrator geführt. Die Peakerkennung wird von Komparatoren übernommen, die anhand von vorgegebenen Schwellwerten Anfangs- und Endpunkte auf den Flanken des Peaks festlegen. Um einen schnelleren und genaueren Komperatorumschlag zu gewährleisten, werden die zum Vergleich mit dem Schwellwert benutzten Signalspannungen um den Faktor 10 verstärkt. Um ein Übersteuern des benutzten Verstärkers zu vermeiden, wurde das Signal auf 10 Volt begrenzt.

Die nach Beendigung der Integration erhaltenen Spannungswerte werden vom Integrator an Track-Store-Einheiten übergeben. Auf diesen T/S-Einheiten können die Ergebnisse eine gewisse Zeit gespeichert und abgerufen werden. Außerdem kann durch die Rechenschaltung der Quotient der Flächen (UV/GC) gebildet werden. Dieser Wert wird ebenfalls von einer T/S-Einheit übernommen und gespeichert.

Die Steuerung der im Programm benutzten Rechenelemente wird durch die logischen Bauteile des Hybrid-Rechners übernommen. Der Ablauf des Rechenprogramms kann anhand von 10 Leuchtdioden verfolgt und der jeweilige Zustand abgelesen werden.

Eine Zeichung mit der vollständigen Programmschaltung befindet sich im Anhang A 1.

5.1.3 Programmablauf und Ausgabe der Ergebnisse

Aufgrund der vorgenommenen Programmierung des Analogrechners konnten nur vollständig aufgetrennte Substanzen quantitativ bestimmt werden. Die Flächenwerte der aufeinanderfolgenden Peaks werden für GC und UV getrennt ermittelt und bis zum Auftreten des nächsten Peaks gespeichert. Die Quotientenbildung - das Verhältnis UV-Fläche/GC-Fläche - wird erst zugelassen, wenn die Integration eines UV-Signals abgeschlossen ist. Der gebildete Quotient wird ebenfalls bis zur Ermittlung des nächsten Quotienten gespeichert.

Signalverlauf sowie die Ergebnisse von Integration und Quotientenbildung werden direkt vom Analogrechner auf einem Mehrkanalschreiber gemeinsam aufgezeichnet. Dabei werden die Integrale und die Quotienten als Stufen dargestellt.
Über die Stufenhöhe kann nach Eichung der Skala der zugehörige Spannungswert ermittelt werden.
Darüberhinaus können die Spannungswerte durch Anwählen der jeweiligen T/S-Einheiten auf dem Digitalvoltmeter des Rechners angezeigt werden. Die Speicherphase ist lang genug, um alle Spannungen nacheinander abrufen und schriftlich fixieren zu können.

5.2 Digitale Meßwerterfassung und Verarbeitung

5.2.1 Der Digitalrechner - Zentraleinheit und Peripherie

Für die digitale Meßwerterfassung wurde das am Lehrstuhl installierte, aus mehreren Rechnern bestehende Labordatensystem genutzt. Im Rahmen dieser Anlage stand der Gaschromatographie ein Mikrorechner PDP 11/03 [1] als dedicated Computer zur Verfügung. Die Hardware- und Softwareentwicklungen für diesen Rechner wurden auf die speziellen Gegebenheiten im GC-Labor abgestimmt (Abb. 5.1).

Zentrales Bauelement des Mikrorechners ist ein LSI 11-Prozessor, der digitale Informationen auf der Basis von 16-bit-Worten verarbeitet. Mit 28 k Worten Arbeitsspeicher ist die Adressierkapazität des Prozessors voll ausgenutzt. Über einen Datenbus ist der Prozessor mit den übrigen Bauteilen des Rechners verbunden, die dem Anschluß und der Steuerung peripherer Geräte dienen.

Die Kommunikation mit dem Rechner erfolgt über eine Monitorkonsole. Durch die Generierung eines Foreground-Background-Monitors (FB-Monitor) wurde die Möglichkeit geschaffen, zwei Jobs unterschiedlicher Priorität nebeneinander in den Speicher des Rechners zu laden und arbeiten zu lassen.

Als Massenspeicher für Programme und Daten war eine Wechselplatte [2] mit einer Kapazität von 2,5M Byte angeschlossen. Durch die Kopplung mit dem Rechner der Arbeitsgruppe Spektroskopie, ebenfalls PDP 11/03, standen weitere Massenspeicher

---

1) Digital-Equipment-Corp., Maynard, Mass.
2) RL 01, Digital-Equipment-Corp., Maynard, Mass.

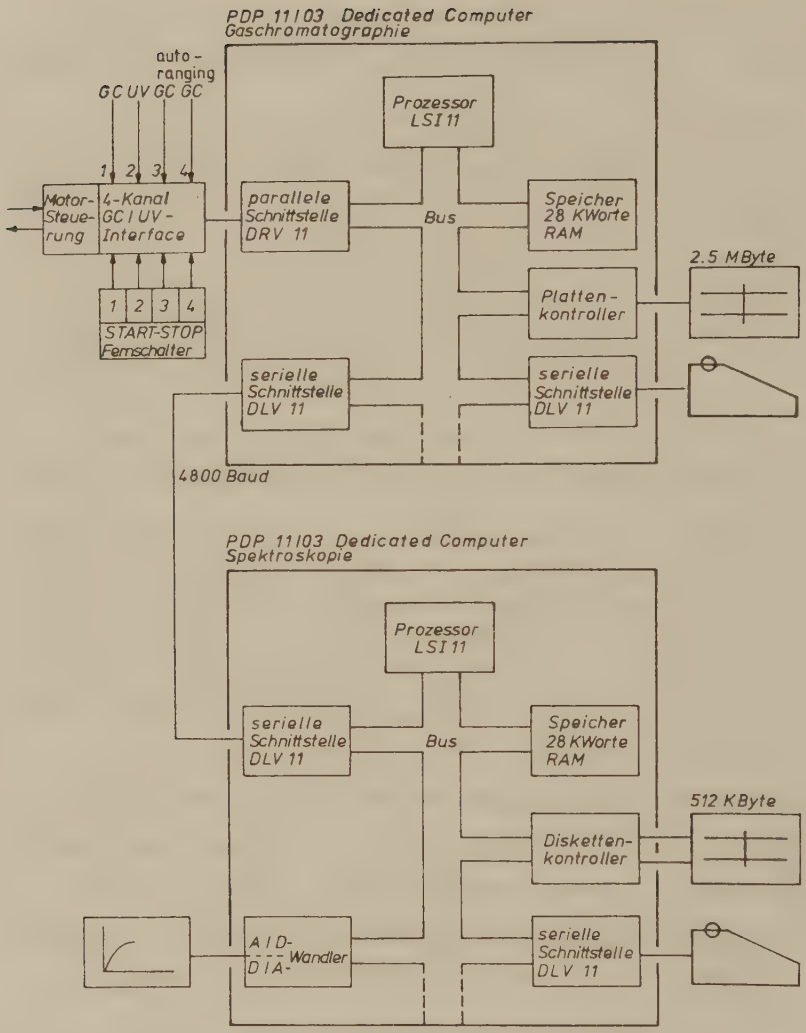

Abb. 5.1 Struktureller Aufbau des Labordatensystems am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Arbeitsgruppen Gaschromatographie und Spektroskopie

sowie Printer und Plotter zur Verfügung. Die im Verhältnis zur geringen Speicherkapazität der Wechselplatte anfallenden hohen Datenmengen konnten somit schnell und kostensparend auf Floppy-Disks umkopiert werden. Diese Maßnahme erleichterte wesentlich die Fileorganisation auf der Wechselplatte, so daß es hier nicht zu Engpässen kam.

Über die Rechnerkopplung war der Zugriff auf einen X-Y-Plotter möglich. Die aufgenommenen digitalisierten Chromatogramme und Spektren konnten so durch Rückwandlung mittels eines D/A-Wandlers kontrolliert und dokumentiert werden.

5.2.2 Das 4-Kanal GC/UV-Interface

Für den Anschluß der Geräte an den Rechner wurde ein Interface entwickelt [1], das über einen Multiplexer vier Geräte gleichzeitig bedienen kann. Die Kanäle sind frei verfügbar und können durch Verbinden des jeweiligen Gerätes über ein abgeschirmtes Kabel mit dem entsprechenden Analogsignal belegt werden. Die Datenaufnahme wird für jeden Kanal einzeln durch Start-Stop-Schalter gesteuert. Diese Steuerung erfolgt bei Geräten, die nicht in der Nähe des Rechners stehen, durch Fernbedienungsschalter, so daß auch hier die exakte Bestimmung von Retentionszeiten gewährleistet ist (Abb. 5.1).

---

1) Das Interface wurde von K. Kohlschütter am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität entwickelt.

5.2.2.1 Aufbau und Arbeitsweise

Der Multiplexer tastet die vier Kanäle nacheinander ab und kann mit verschiedenen Abfragefrequenzen betrieben werden. Über sechs Schalter sind die Frequenzen 10, 20, 50, 100, 200 und 500 Hz wählbar. Die Festlegung der Kanalnummern, die der Multiplexer ansteuern soll, erfolgt softwaremäßig. Die aktuelle Kanalnummer wird in das Outputregister des Rechners geschrieben und vom Interface über den Kanalselektor verarbeitet. Der Aufruf der Kanalnummern 1 - 4 erfolgt dabei zyklisch. Durch diese konsekutive Abtastung aller vier Kanäle beträgt die effektive Sammelfrequenz nur ein Viertel der eingestellten Frequenz.

Das auf dem angesteuerten Kanal anliegende Analogsignal wird durch einen 12-bit Analog-Digital-Wandler (A/D-Wandler) digitalisiert. Das bedeutet bei einem dynamischen Bereich des A/D-Wandlers von 10 Volt eine Auflösung von 1:4000, was bei der relativ groben Methode der Signalverstärkung über die Folgepotentiometer der Kompensographen als ausreichend angesehen werden kann. Das Ausgangssignal des A/D-Wandlers wird parallel in das Inputregister des Rechners übertragen. Erst wenn das Inputregister rechnerseits gelesen wurde, kann der nächste gewandelte Wert übernommen werden. Ist die Abtastfrequenz des Multiplexers höher als die Lesefrequenz des Rechners, die durch die Schnelligkeit des Aufnahmeprogramms bestimmt wird, so erfolgt ein Data-Overflow erkenntlich an einer Leuchtdiode am Interface.

Tritt dieser Fehler auf, so muß die Sammelfrequenz am Interface verringert werden, um ein einwandfreies Messen zu gewährleisten.

Spezielle Bedeutung kommt noch dem Vorzeichenbit des Inputregisters zu. Ist ein Kanal nicht aktiv, d.h. sollen keine Daten vom Rechner gespeichert werden, so wird vom Interface das Vorzeichenbit gesetzt. Dadurch wird ein negativer Wert an den Rechner übermittelt. Dieses wird durch die zur Aufnahme der Daten bestimmte Software erkannt und der Wert verworfen. Erst bei gelöschtem Vorzeichenbit, was durch das Betätigen der Start-Taste erreicht wird, übernimmt das Programm den Wert und speichert ihn ab.

Zur Erhöhung der Dynamik auf 19 bit wurde eine spezielle Schaltung entwickelt. In doppelter Ausfertigung eingesetzt, bediente sie die Kanäle 3 und 4 des Interfaces.

Über einen schnellen 8-bit A/D-Wandler wird der erforderliche Meßbereich ermittelt und das Ergebnis im Interface ohne Einwirkung des Rechners zur Programmierung eines Analogverstärkers benutzt. Der Verstärker läßt Verstärkerstufen von 1 bis 1024 in elf binären Stufen zu. Durch die Begrenzung auf drei freie Bits im Inputregister des Rechners können nur acht Stufen - 1 bis 128 - genutzt werden.

Die codierte Verstärkereinstellung wird zusammen mit dem verstärkten und gewandelten Wert des 12-bit A/D-Wandlers an den Rechner übergeben.

Dieses Autoranging-Verfahren ermöglicht die Detektion geringer Substanzmengen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Verfahren jedoch nicht angewendet, da der Substanzbedarf der gekoppelten Gerätekombination für die UV-spektroskopische Messung eine normale gaschromatographische Detektion zuließ.

5.2.2.2 Steuerung des Wellenlängenmotors des Spektralphotometers

Das vohergehende Kapitel beschreibt den passiven, allein der Meßwertwandlung dienenden Teil des Interfaces.

Steuer- und Regelfunktionen übernimmt das Gerät mit einer zusätzlichen Schaltung, die den automatischen Start des Wellenlängenmotors zur Aufnahme von UV-Spektren ermöglicht. Dazu wird ein Bit im Outputregister des Rechners als Motorstartbit benutzt. Beim Löschen des Bits wird über eine spezielle Schaltung der Schließerkontakt für den Vorlauf kurz betätigt und der Motor durchläuft den vorgewählten Wellenlängenbereich. Der Rücklauf erfolgt wie beschrieben durch Kurzschließen des Rücklaufrelais. Ein Schaltplan dieser Steuerlogik befindet sich im Anhang A 2.

5.2.3 Datenerfassungs- und Verarbeitungsprogramme

Für die Aufnahme und Verarbeitung der von Gaschromatographen und Spektralphotometer gelieferten Anlaysendaten wurde eine umfangreiche Software entwickelt. Die wichtigsten Programme

werden in den nachfolgenden Kapiteln in ihren Grundlagen vorgestellt. Es sind dies die Interrupt-Service-Routine (ISR) zur Aufnahme der digitalisierten Meßdaten, ein Steuerprogramm für die ISR zur Eingabe von Programmparametern und einige Auswerteroutinen zur zahlenmäßigen und graphischen Darstellung der Meßergebnisse.

5.2.3.1 Die Interrupt-Service-Routinen für die Bearbeitung der Requests A und B

Zur Aufnahme der vom Interface gewandelten Meßdaten wurde die Interrupt-Service-Routine (ISR) GCASCN.MAC erstellt. Diese Routine sammelt durch Verarbeiten des Interrupt-Request A des Rechners die Rohdaten ohne Echtzeitvorreduzierung gleichzeitig auf allen vier angeschlossenen Kanälen. Um hierbei auch höhere Sammelraten zu ermöglichen, wurde die MACRO-11 Assembler-Sprache verwendet (Abb. 5.3).

Das Programm dient hauptsächlich zum Abspeichern der gesammelten Daten auf dem externen Massenspeicher. Dazu wird auf jedem Kanal im doppelt-gepuffertem Betrieb gearbeitet. Die Rohdaten werden in reservierten Arbeitsspeicherbereichen - den Puffern - abgelegt und erst dann der Wechselplatte als Speichermedium zugeführt, wenn eine bestimmte Anzahl von Daten gesammelt wurde. Während dieses Schreibvorganges wird das Sammeln der Daten in einer Pufferpartition fortgesetzt. Dieser Vorgang wird wechselweise wiederholt, wobei die Puffergröße ein Datenblock (= 256 Werte) beträgt. Die Zuordnung der Kanäle

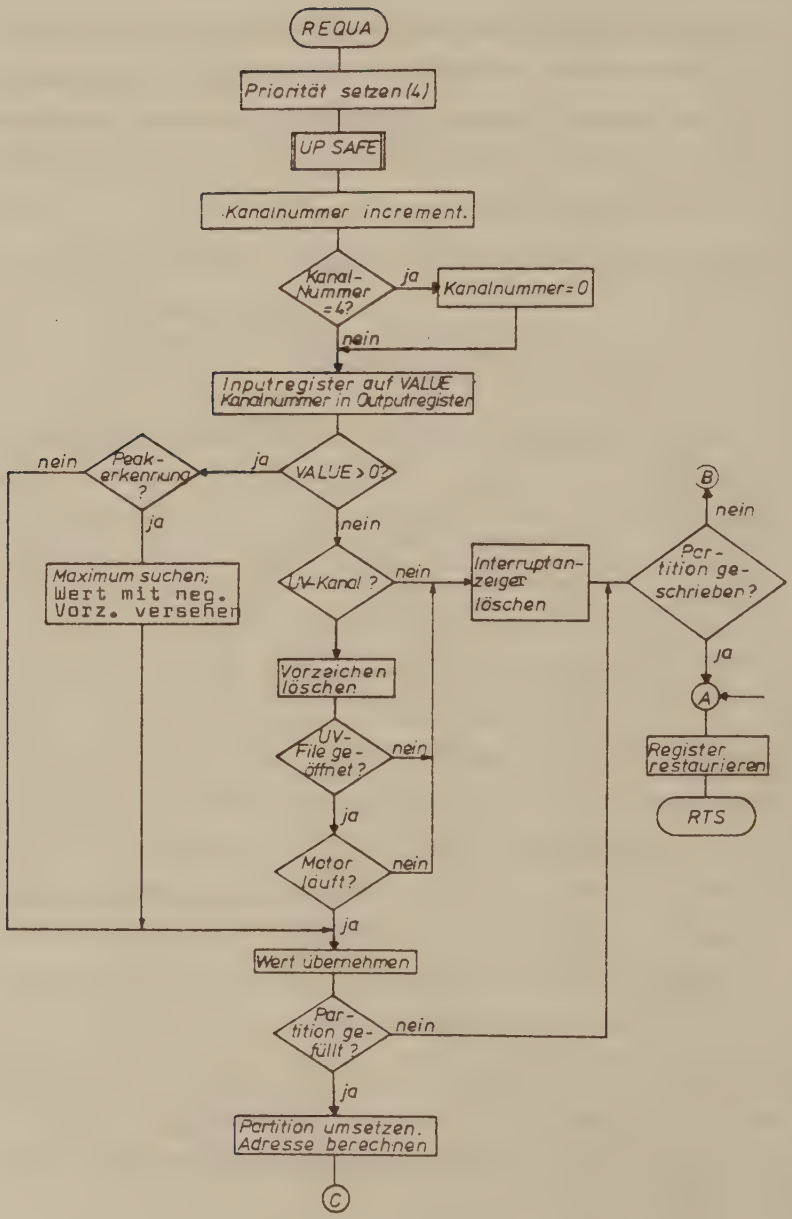

Abb. 5.3 Interrupt-Service-Routine (Request A)

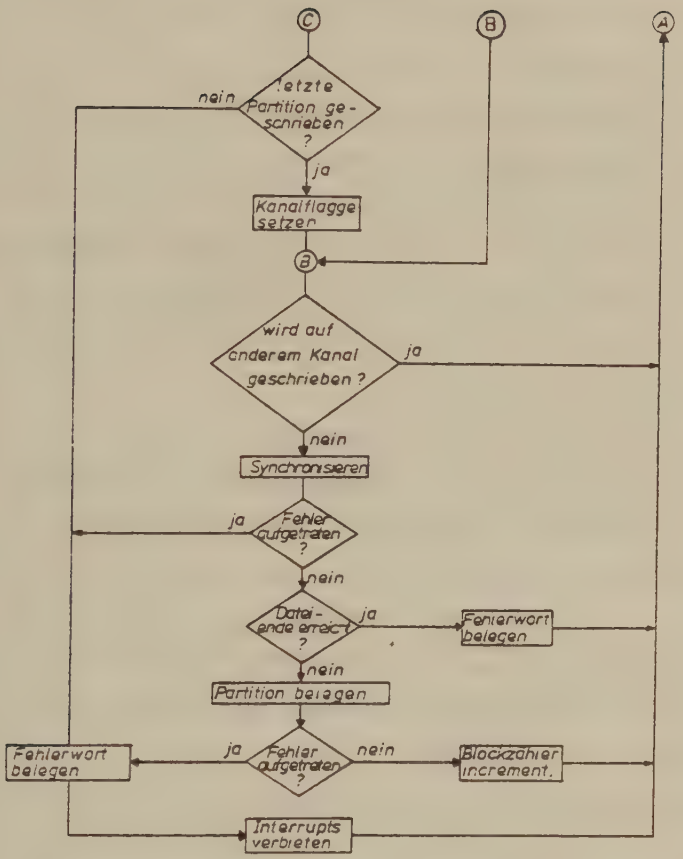

Abb. 5.3 Interupt-Service-Routine (Request A) (Fortsetzung)

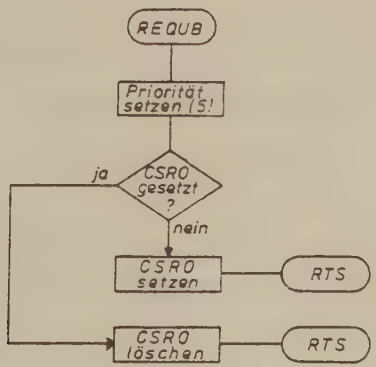

Abb. 5.4 Interrupt-Service-Routine (Request B)

zu den einzelnen Bufferbereichen erfolgt zyklisch und ist mit der Multiplexersteuerung synchronisiert.

Arbeitet die Meßanordnung im Spektrenscan-Betrieb, erfolgt durch das Programm eine Suche nach dem Maximum der auftretenden gaschromatographischen Peaks. Bei erkanntem Maximum wird der entsprechende Wert mit negativem Vorzeichen versehen und ein Erkennungswort belegt. Diese Maßnahmen lösen in nachgeschalteten Programmen die Steuerung des Wellenlängenmotors und des Magnetventils aus.

Zusätzlich sind noch einige Unterprogramme vorhanden, die wegen der einfacheren Programmierung ebenfalls in MACRO-11 geschrieben wurden. Sie dienen zur Initialisierung der ISR, zum Starten des Wellenlängenmotors und zum Decodieren des rechnerintern gespeicherten Datums. Die in der ISR und den UP's auftretenden Fehler werden verschlüsselt auf einem Fehlerwort abgelegt. Die Fehlerbehandlung erfolgt in dem zugehörigen ISR-Steuerprogramm.

Die Verarbeitung des Interrupt-Request 8 des Rechners wird durch eine andere ISR höherer Priorität übernommen. Diese ISR setzt oder löscht das CSR 0 im Kontroll-Status-Register und zeigt dadurch den Betriebszustand des Wellenlängenmotors an (Abb. 5.4).

5.2.3.2 ISR-Steuerprogramm

Zur Eingabe von Steuerdaten für die ISR wurde ein "Monitor"-Programm GCASCN.FOR geschrieben. Da hier hinsichtlich der Durchführungsgeschwindigkeit keine Rücksicht auf die Sammelfrequenz genommen werden mußte, wurde die höhere Programmiersprache FORTRAN verwendet (Abb. 5.5).

Die Routine übernimmt folgende Aufgaben:

1. Initialisieren der ISR durch Aufruf des UP INIT
2. Eingabe der Kanalnummern zum Öffnen und Schließen der Datenfiles mit Rückmeldung an den Nutzer
3. Einlesen des jeweiligen Datenfile-Namens
4. Aktivieren/Desaktivieren des SCAN-Modus
5. Automatisches Öffnen und Schließen der UV-Datenfiles bei SCAN-Modus
6. Lösungsmittelkorrektur bei Spektrenaufnahme
7. Schreiben des letzten Blockes eines Datenfiles mit Übergabe der Filekenndaten
8. Starten des Wellenlängenmotors durch Aufruf des UP MSTART
9. Fehlerbehandlung

Zur Eingabe der Steuerdaten wird der Inputbuffer des Rechners zyklisch abgefragt und erst bei relevanter Eingabe vom Programm aus reagiert. Liegt keine Eingabe vor, pausiert das Programm nach Abfrage des Fenlerwortes ca. 0,1 Sekunde, um den eventuell laufenden Backgroundprogrammen Zeit zur Ausführung zu geben. Die Eingaben erfolgen ohne Echo des einge-

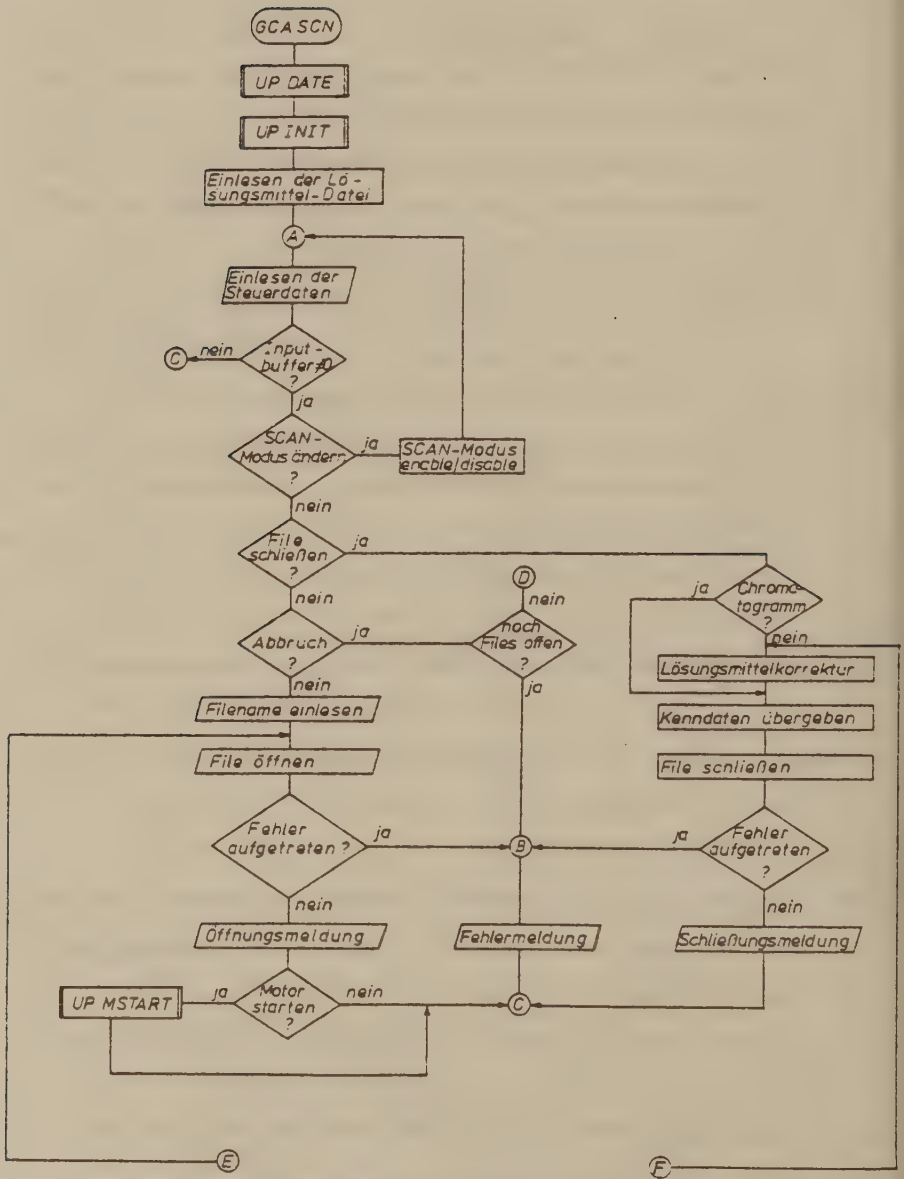

Abb. 5.5 Steuerprogramm GCASCN für die ISR

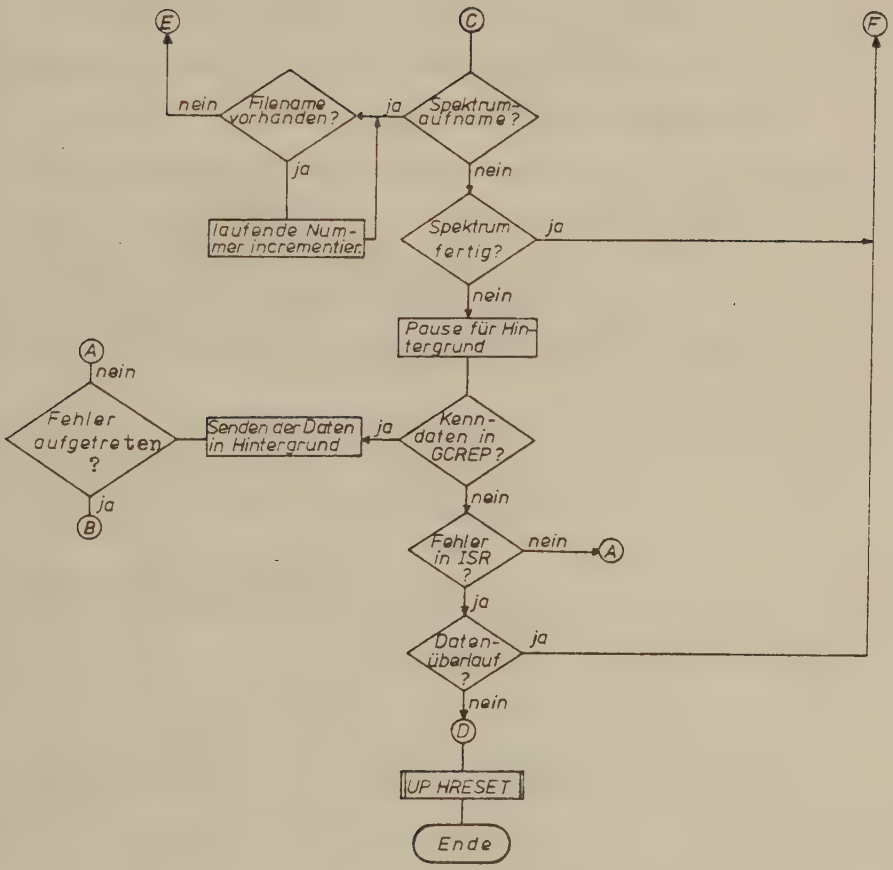

Abb. 5.5 Steuerprogramm GCASCN für die ISR
(Fortsetzung)

gebenen Zeichens. Lediglich die Eingabe des Filenamens, die über den Command-String-Interpreter des Systems abgewickelt wird, wird geechot und damit gleichzeitig dokumentiert. Tab. 5.1 zeigt die möglichen Eingaben und die entsprechenden Programmreaktionen.

Eingabe	Funktion
1 - 6	Vor Initialisierung der ISR: Mitteilung an das Programm über die gewählte Sammelfrequenz (10 - 500 Hz in sechs Stufen)
5 - 8	Nach Initialisierung: Öffnen der Kanäle 1 - 4
NAME.SPZ[LN]	Einlesen des Filenamens NAME (6 Buchstaben) und der Spezifikation SPZ (3 Buchstaben). Die Länge des Files LN kann angegeben werden. Die Angaben SPZ und LN sind optional; die Voreinstellungen dazu sind DAT bzw. 100 Blöcke.
1 - 4	Schließen der Kanäle 1 - 4 und der zugehörigen Datenfiles (nach Betätigen der Stop-Taste am Interface)
9	Abbruch des Programms
M	Aktivieren des SCAN-Modus (Messung)
O	Desaktivieren des SCAN-Modus (Offset)

Tabelle 5.1 Steuerzeichen für die ISR GCASCN.REL und ihre Interpretation

Im SCAN-Modus werden die UV-Datenfiles auf Kanal 2 bei Erkennung eines GC-Peaks softwaremäßig eröffnet. Die Namensgebung erfolgt ebenfalls durch das Programm. Dazu erhalten die während einer Chromatogrammaufnahme gemessenen UV-Spektren den Namen des zugehörigen GC-Datenfiles. Die zugehörige Spezifikation

SPZ bekommt den Wert UXY zugewiesen, wobei XY die Werte von 01 bis 99 annehmen kann. Zur Vermeidung des Überschreibens vorhandener Datenfiles wird softwaremäßig überprüft, ob ein File gleichen Namens existiert. Gegebenenfalls wird XY solange erhöht, bis der Name eindeutig ist.

Wird nach Beendigung einer Messung ein Datenfile geschlossen, so übergibt das Programm zusammen mit den auf dem letzten Block gesammelten Meßwerten eine Reihe von Kenndaten. Diese Kenndaten werden auf dem letzten Block des Files abgespeichert. Tabelle 5.2 zeigt die Datenorganisation auf diesem Kenndatenblock.

Feldelement	Wert	Bedeutung
1 bis N	1 - 4095	Meßwerte $N \leq 241$
(N+1) bis 242	9999	Füllwerte
243	--	Retentionszeit in Anzahl von Datenpunkten (nur UV-Datenfiles)
244	--	frei
245	1 / 2	Chromatogramm / Spektrum
246 - 248	--	Datum (Tag, Monat, Jahr)
249	1 - 4	Kanalnummer
250 - 253	--	Anfangs- und Endzeit der Messung
254	1 - 241	Anzahl der Meßwerte im letzten Block
255	--	Sammelfrequenz (* 10)
256	--	frei

Tabelle 5.2 : Datenorganisation auf dem Kenndatenblock

Die von dem Steuerprogramm und der ISR gemeinsam benutzten Steuerdaten und Kenndaten sowie die aufgenommenen Meßwerte werden auf einem COMMOM-Block abgelegt. Die beiden eigenständigen Programme werden beim Linken zu einem lauffähigen Programm zusammengefügt. Um während des Meßvorganges - der je nach Art der Probe mehrere Minuten dauern kann - den normalen Rechnerbetrieb nicht zu blockieren, wurde das Programm beim Linken zu einem Vordergrundprogramm deklariert. Wegen seines geringen E/A-Bedarfs ermöglicht das Programm einen weitgehend ungestörten Ablauf der im Hintergrund betriebenen Auswerteroutinen.

5.2.3.3 Programme zur Auswertung der Meßdaten

Für die Auswertung der aufgenommenen Chromatogramme und Spektren wurden einige Auswerteroutinen geschrieben.

Auswertung der Chromatogramme

Für die Auswertung der vom Gaschromatogramm und bei kontinuierlichem Lösungsmittelfluß vom UV-Spektrometer gelieferten Chromatogramme diente die FORTRAN-Routine STAT30. Zentraler Bestandteil dieses Programms ist das MACRO-Unterprogramm PEAK. Diese Peakauswerteroutine liefert für alle Peaks eines Chromatogramms bestimmte Peakkenndaten. Als analytisch wichtige Werte sind die Peakfläche, die Peakhöhe und die Retentionszeit anzusehen. Die Flächenwerte werden gespeichert und stehen nach Beendigung der Auswertung durch die

PEAK-Routine dem Hauptprogramm für eine statistische Untersuchung zur Verfügung.

Mit der gleichen PEAK-Routine arbeitet das Programm ONLINE, das die Auswertung der aufgenommenen Chromatogramme während der Messung erlaubt. Alle vier Kanäle werden gleichzeitig bedient und den ausgedruckten Daten im Protokoll zugeordnet. Die im Vordergrund agierende Sammelroutine und das im Hintergrund ablaufende Auswertungsprogramm haben gleichzeitigen Zugriff auf die aktuell bearbeiteten Datenfiles. Durch die blockweise Struktur dieser Files können sich die Auswertung und Protokollierung je nach Lage der Meßwerte auf den jeweiligen Blöcken um bis zu 20 Sekunden verzögern.

Auswertung der Spektren

Die durch die Aufnahme von UV-Spektren zugänglichen Analysendaten werden durch das Programm SPEK30 gewonnen.

Diese Routine wurde in der Overlay-Technik programmiert und besteht aus 36 Unterprogrammen in vier Overlay-Regionen. Die Interpretation der aus zwei Buchstaben bestehenden Befehle erfolgt durch ein Monitorprogramm. Dieser Programmteil befindet sich neben den Standardbibliotheksprogrammen und den COMMON-Bereichen im ROOT-Segment der Routine und ist ständig im Arbeitsspeicher des Rechners geladen.

Durch die Befehle werden verschiedene Unterprogramme angesprochen, die mit Hilfe eines Overlay-Handlers bei Bedarf in die vorbestimmten Overlay-Regionen geladen werden. Die Größe einer Overlay-Region wird durch das größte ihr zugeordnete Unterprogramm bestimmt.

Diese Methode erweist sich einerseits als sehr platzsparend, was im Hinblick auf die limitierte Arbeitsspeicherkapazität nicht unerheblich ist. Andererseits erleichtert sie wesentlich die Erweiterung des Programms durch neue Programmteile, da hierbei auf schon vorhandene, häufig gebrauchte Unterprogramme, wie blockweises Lesen von Daten, Öffnen und Schliessen von Dateien oder Summenbildungen, zurückgegriffen werden kann.

Namen und Funktionen der Unterprogramme sowie eine ausführliche Protokollierung des Link-Prozesses in Form einer Load-Map sind im Anhang A 3 vorhanden. Die von den einzelnen Programmen benutzten mathematischen Algorithmen werden in Kap. 6 vorgestellt.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Programmen wurden noch zwei spezielle Plot-Routinen PLOT3D und PLOSTA erstellt. Sie wurden aus Gründen des großen Platzbedarfs der verwendeten FOPLOT-Bibliotheksprogramme nicht als Unterprogramme in die Auswerteroutine SPEK3D übernommen. Sie dienen zur Dokumentierung von Chromatogrammen und gewonnenen statistischen Daten bei Spektrenaufnahmen.

Zur Aufstellung eines Inter-Scan-Reports bei längerer Datenaufnahme wurde die Routine GCREP verwendet. Das ausgedruckte Zustandsprotokoll über Rechner- und Gerätebelegung ermöglicht eine Kontrolle des aktuellen Zeit- und Platzbedarfs des Meßsystems. Die hierzu benötigten Daten werden aus der Sammelroutine auf Abfrage in das Hintergrundprogramm kopiert und dort verarbeitet.

6 Experimentelles

6.1 Verfahrensparameter

Für den Meßbetrieb der gekoppelten GC-UV-Gerätekombination wurden die Meßparameter der einzelnen Geräte aufeinander abgestimmt.

In dem folgenden Abschnitt werden die gaschromatographischen und UV-spektroskopischen Geräte- und Meßparameter festgelegt. Die Funktionsweise und Optimierung der Lösungsmittelförderung und der Kopplungselemente werden beschrieben.

a) Gaschromatographische Trennsäule

Für die gaschromatographische Trennung wurde eine gepackte analytische Trennsäule verwendet. Als Trennflüssigkeit diente Silikonöl SE 52 auf dem Trägermaterial Chromosorb A. Die Länge der Säule betrug 2,5 m.

Zur Beurteilung der Güte der Trennsäule wird die Trennstufenhöhe HETP benutzt. Eine Trennstufe bezeichnet den Abschnitt der Trennsäule, auf dem eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen gasförmiger und flüssiger Phase erfolgt. Je kleiner dieser Abschnitt ist, bzw. je größer die Anzahl N der Trennstufen einer Säule mit der Länge L ist, um so besser ist die Trennleistung dieser Säule.

$$HETP = L / N \qquad (6.1)$$

Bei isothermer Arbeitsweise ist HETP abhängig von der mittleren linearen Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}$. Diese Abhängigkeit wird durch die van-Deemter-Gleichung (49,50) beschrieben.

$$HETP = A + B * \bar{u}^{-1} + C * \bar{u} \qquad (6.2)$$

Term A beschreibt dabei den Einfluß des Trägermaterials (Eddy-Diffusion), Term B die axiale Diffusion und Term C berücksichtigt die Austauschvorgänge zwischen mobiler und stationärer Phase. Die Funktion durchläuft ein Minimum, für das die optimale Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}_{opt}$ und die zugehörige minimale Trennstufenhöhe $HETP_{opt}$ gilt.

Die experimentelle Bestimmung der van-Deemter-Beziehung für die verwendete Trennsäule kann anhand gaschromatographisch gewonnener Daten durchgeführt werden. Mit Hilfe der reduzierten Retentionszeit t_r' und der Halbwertsbreite $b_{0,5}$ eines gaschromatographischen Peaks kann nach Kaiser (51) die Anzahl N der Trennstufen mit Gl. 6.3 berechnet werden.

$$N = 5.54 \, (t_r' \, / \, b_{0,5})^2 \qquad (6.3)$$

Dazu wurden für verschiedene Trägergasgeschwindigkeiten bei 90° C Ofentemperatur jeweils 0,3 μl n-Heptan eingespritzt. Die zugehörige Totzeit t_d wird als Rententionszeit von Methan ermittelt. Retentionszeiten und Halbwertsbreiten wurden durch Ausmessen der Signale aus dem registrierten Chromatogramm gewonnen. Mit den Gl. 6.1 und 6.3 wurde die Trennstufenhöhe HETP berechnet. Die mittlere lineare Trägergasgeschwindigkeit ergibt sich aus Gl. 6.4:

$$\bar{u} = L \, / \, t_d \qquad (6.4)$$

Abb. 6.1 zeigt die experimentell bestimmte van-Deemter-Funktion für die verwendete Trennsäule.

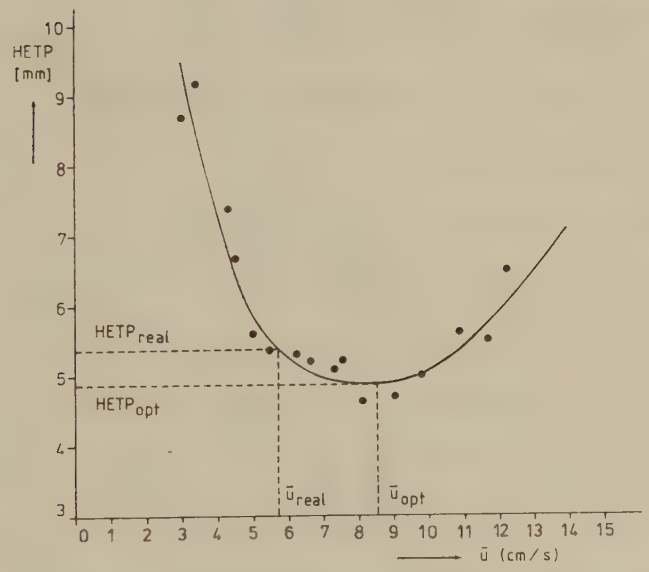

Abb. 6.1 Van-Deemter-Beziehung (Gl. 6.2) für die verwendete Trennsäule SE 52 auf Chromosorb A , 2,5 m

Die minimale Trennstufenhöhe $HETP_{opt}$ liegt mit 4.8 mm bei einer Trägergasgeschwindigkeit von 8,5 cm/s. Bei der Wahl der im praktischen Meßbetrieb verwendeten Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}_{real}$ wurde berücksichtigt, daß der Hauptteil der Trägergasmenge in den Lösungsmittelstrom eingeleitet wird. Diese Trägergasmenge muß vor der Meßküvette aus dem Lösungsmittel wieder entfernt werden. Um ein ungestörtes Signal im UV-Detek-

tor zu gewährleisten, darf die Gasmenge bei vorgegebenem Teilerverhältnis nicht zu hoch ausfallen. Bei der gewählten Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}_{real}$ von 5,7 cm/s betrug die in das Lösungsmittel eingeleitete Trägergasmenge 10,5 ml/min bei einem Teilerverhältnis FID/UV von 1:7. Die dabei resultierende größere Trennstufenhöhe von 5,4 mm wirkte sich nicht wesentlich auf die Trennleistung der Säule aus.

b) Trenntemperatur

Die verwendete Silikon-Trennphase SE 52 ist unpolar. Sie trennt die aufgegebenen Substanzen im wesentlichen in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte auf. Bei der Anwendung der mit Hilfe der van-Deemter-Beziehung bei 90° C gefundenen günstigen Arbeitsbedingungen ergeben sich für hochsiedende Substanzen lange Analysenzeiten und breite, flach verlaufende Peakprofile. Durch temperaturprogrammierte Analyse kann die Analysenzeit erheblich verkürzt werden. Dabei wurde nach zwei Minuten isothermer Trennung bei 90° C die Temperatur mit 60° C/min auf 170° C erhöht. Diese Endtemperatur wurde bei Bedarf noch einige Minuten weiter beibehalten. Durch diese Temperaturerhöhung werden über den gesamten Chromatogrammbereich gleichbleibende Peakprofile erreicht, die auch bei der Übertragung in das kontinuierlich strömende Lösungsmittel bis zum Eintreffen an der UV-Küvette erhalten bleiben. In Abb. 6.2 ist dieses am Beispiel der Trennung eines Benzins unter den angegebenen Trennbedingungen dargestellt. Das in Extinktion gemessene UV-Signal wurde bei kontinuierlichem Lösungsmittelfluß bei λ = 261,8 nm gewonnen.

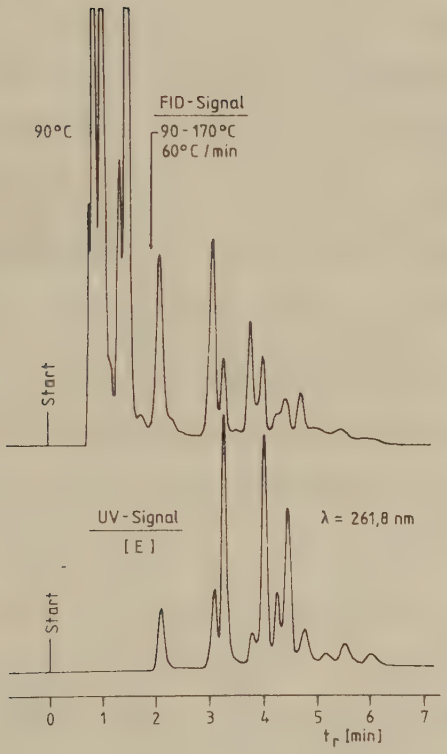

Abb. 6.2 Analyse eines Benzins unter optimierten gaschromatographischen Trennbedingungen, UV-Detektion bei fester Wellenlänge und kontinuierlichem Lösungsmittelfluß

c) Lösungsmittelförderung

Zur Förderung des Lösungsmittels wurden verschiedene Systeme untersucht. Eine Schlauchquetschpumpe erbrachte bedingt durch

die Deformierung des Schlauchmaterials aufgrund hoher mechanischer Beanspruchung keine konstanten Förderleistungen.

Bei Verwendung eines geeigneten Gefäßes kann das Lösungsmittel durch Gasdruck gefördert werden. Das Lösungsmittel wird in das Gefäß eingefüllt und durch Stickstoff über eine Glaskapillare als Strömungswiderstand herausgedrückt. Der Förderdruck wird über ein aufgesetztes Reduzierventil eingestellt. Bei dem zuerst verwendeten gläsernen Druckgefäß konnten aus Sicherheitsgründen nur geringe Förderdrucke zwischen 0,1 und 0,2 bar eingestellt werden. Die zeitliche Konstanz der Fördermenge bei einmal eingestelltem Druck war befriedigend. Die Reproduzierbarkeit der Einstellung im Bereich kleiner Drucke bereitete bei dem verwendeten Reduzierventil Schwierigkeiten.

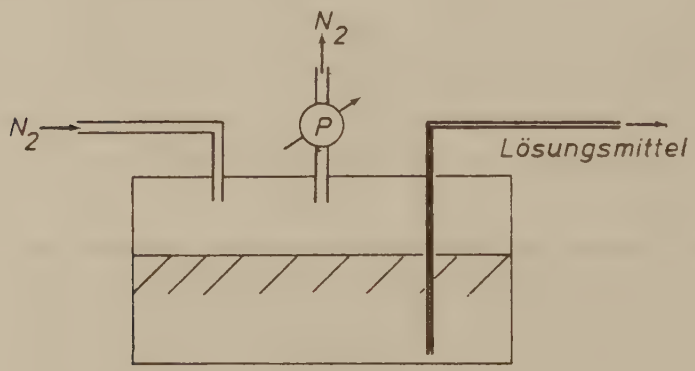

Abb. 6.3 Lösungsmitteldruckförderung

Daher wurde ein Stahldruckgefäß mit 2,5 l Fassungsvermögen angefertigt. Über eine Stahlkapillare als Strömungswiderstand waren Förderdrucke bis 1,0 bar und Fördermengen zwischen 2 und 6 ml/min möglich. Die Konstanz der Lösungsmittelförderung wurde bei ununterbrochener Förderung über einen Zeitraum von 2,5 Stunden überprüft. In halbstündigen Intervallen wurden stichprobenartig die Fördermengen pro Zeiteinheit gemessen. Die relative Standardabweichung der Förderung wurde bei einer Fördermenge von 6,2 ml/min mit 0,9 % bestimmt. Die exakte Wiedereinstellung von Druck und Fördermenge nach mehrmaligem Abschalten des Stickstoffgases konnte für diesen höheren Druckbereich erreicht werden.

Zur Feststellung des optimalen Förderdruckes wurde das Fördersystem über den Druckbereich von 0,5 bis 1,0 bar geeicht. Dabei wurde die Gesamtmenge V_g sowie die bei der Trennung von Trägergas und Lösungsmittel vor der Küvette entstehenden Teilmengen Überlauf $V_ü$ und Durchfluß V_d pro Minute gemessen.

Wie Abb. 6.4 zeigt, wird für alle drei Fördermengen über den gemessenen Druckbereich eine lineare Abhängigkeit festgestellt. Die Regressionsanalyse liefert die in Tab. 6.1 aufgeführten Regressionskoeffizienten.

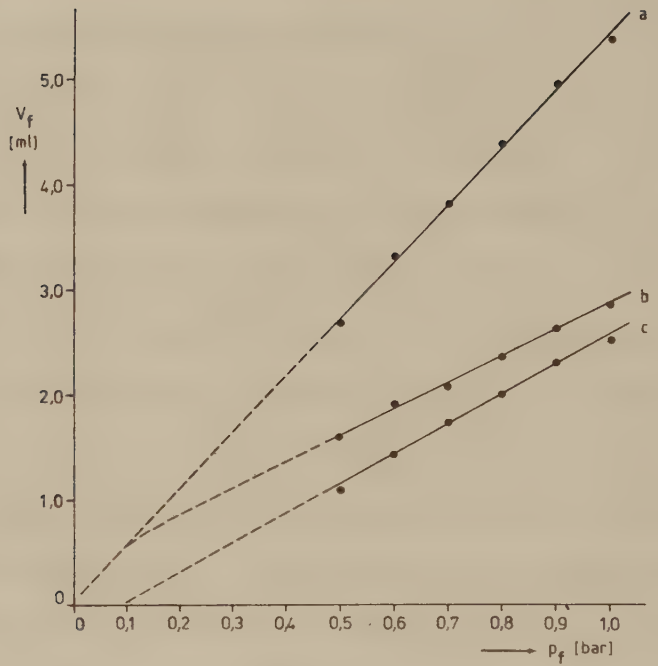

Abb. 6.4 Abhängigkeit des geförderten Lösungsmittelvolumens V_f vom Förderdruck p_f
a = Gesamtvolumen $V_g = V_d + V_ü$
b = Überlaufvolumen $V_ü$
c = Durchflußvolumen V_d

V_f	Steigung ml/bar	Abschnitt ml	Bestimmtheitsmaß r^2
V_g	5,34	0,06	0,9972
$V_ü$	2,47	0,37	0,9955
V_d	2,84	-0,29	0,9951

Tab. 6.1 Regressionsrechnung zur Abhängigkeit des Lösungsmittelvolumens V_f vom Förderdruck p_f

Bei geringem Förderdruck bis 0,1 bar wird die geförderte Gesamtmenge V_g zusammen mit dem Trägergas ausschließlich durch den Überlauf ausgetragen. Erst bei genügend hohem Gegendruck durch die entstehende Flüssigkeitssäule in dem Niveaugefäß (s. Abb. 4.2) setzt der Durchfluß durch die Küvette ein. Wegen dieses später einsetzenden Durchflusses ist das Teilerverhältnis $V_d/V_ü$ in dem betrachteten Druckbereich nicht konstant und zeigt den in Abb. 6.5 dargestellten Verlauf.

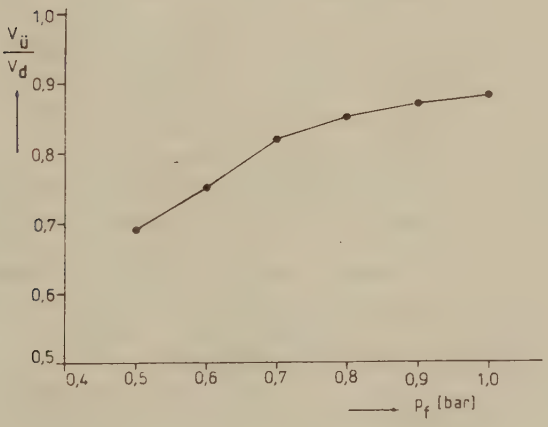

Abb. 6.5 Verhältnis der Teilströme $V_d/V_ü$ in Abhängigkeit des Förderdruckes p_f

d) Totzeit der Kopplungselemente

Die Zeit, die benötigt wird, um die in den Lösungsmittelstrom einkondensierten Substanzen von der Mischkammer bis

zur Küvette zu transportieren, ist die Totzeit t_k der Kopplungselemente. Sie ist abhängig von Länge und Durchmesser des Verbindungsschlauches und von der Lösungsmittelgeschwindigkeit.

Wird die GC/UV-Kopplung - wie in Kap. 4.5.2 beschrieben - zur Spektrenaufnahme benutzt, ist die genaue Kenntnis dieser Totzeit notwendig. Der Lösungsmittelstrom wird zu dem Zeitpunkt angehalten, zu dem sich die maximale Konzentration der zu untersuchenden Substanz in der Küvette befindet. Wird der Zeitpunkt des Einkondensierens in das Lösungsmittel mit dem Zeitpunkt des Auftretens des FID-Signals gleichgesetzt, kann die Totzeit t_k als Zeitdifferenz der Peakmaxima von FID- und UV-Detektor bei kontinuierlichem Lösungsmittelfluß und fester Wellenlängeneinstellung bestimmt werden.

Dazu wurden aus jeweils zehn Einspritzungen von 0,5 µl Toluol bei Förderdrucken zwischen 0,5 und 1,0 bar die Zeitdifferenzen der auftretenden Peakmaxima bestimmt und die Mittelwerte berechnet. In Abb. 6.6 sind die Totzeiten t_k mit den ermittelten Standardabweichungen aufgetragen.

Die gute Reproduzierbarkeit der Totzeit mit Standardabweichungen von 0,21 bzw. 0,25 s bestätigt die konstanten Bedingungen bei der Übertragung des gachromatographischen Eluates in den Flüssigkeitsstrom.

Der Einfluß der Länge L des Verbindungsschlauches zwischen Mischkammer und Küvette auf die Totzeitbestimmung wurde für drei unterschiedliche Längen bestimmt. Gleichzeitig konnte dabei die Auswirkung dieses zusätzlichen Totvolumens V_k auf

die gegenüber dem FID-Signal auftretende Peakverbreiterung des UV-Signals untersucht werden. Als Maßstab hierfür wurden die Halbwertsbreiten $b_{0,5}$ der Signale verwendet.

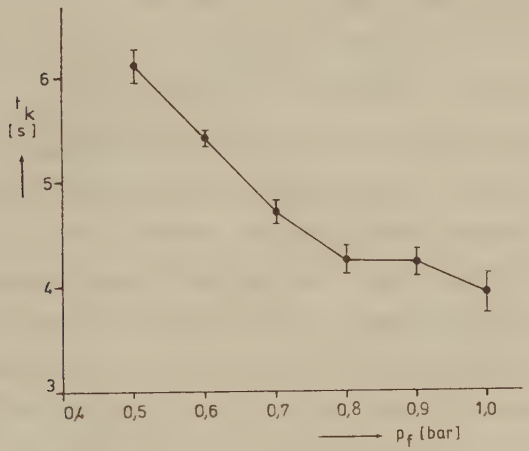

Abb. 6.6 Totzeit t_k der Kopplungselemente in Abhängigkeit vom Förderdruck

L	V_k	t_k	Standard-abweichung	$b_{0,5}$(FID)	$b_{0,5}$(UV)
(cm)	(ml)	(s)	(s)	(s)	(s)
10	0,33	4,4	0,21	7,1	7,5
15	0,50	6,7	0,21	7,1	7,7
25	0,83	10,9	0,25	7,1	7,7

Tab. 6.2 Einfluß der Verbindungslänge L auf die Totzeitbestimmung und Peakverbreiterung

Die in Tab. 6.2 gezeigten Werte wurden ebenfalls durch Einspritzung und Mittelwertbildung aus jeweils zehn Messungen von 0,5 µl Toluol gewonnen. Der Förderdruck p_f betrug für alle Messungen 0,8 bar.

Auf die Genauigkeit der Totzeitbestimmung hat die Verlängerung der Verbindung keinen Einfluß. Die Standardabweichung s ist für die drei gemessenen Totzeiten gleich.

Wie aus den konstanten Halbwertsbreiten $b_{0,5}$ für den UV-Peak ersichtlich ist, zeigt der Teflon-Verbindungsschlauch keinen meßbaren Memoryeffekt. Er hat also als zusätzliches Totvolumen V_k zu Mischkammer und Küvette keinen Einfluß auf die Peakverbreiterung. Diese wird hauptsächlich durch die Segmentierung des Lösungsmittelstromes durch das Trägergas aus dem GC bewirkt. Durch die zwischenliegenden Gasblasen wird die Rückvermischung zwischen den Lösungsmittelsegmenten vermieden.

e) UV-spektroskopische Meßparameter

Bei Messungen mit kontinuierlichem Lösungsmittelfluß wurde bei quantitativen Untersuchungen die Wellenlänge der maximalen Extinktion der betreffenden Substanz eingestellt. Dieses kann bei ausreichender Auftrennung und bekannten Wellenlängen der einzelnen Komponenten bei Mehrkomponentengemischen auch während des Chromatogrammlaufes erfolgen. Bei komplexen Analysengemischen wird für eine qualitative Übersichtsanalyse

eine bestimmte Wellenlänge λ = 261,8 nm eingestellt. Bei dieser Wellenlänge liegt die maximale Extinktion des Toluols. Auch alle anderen einfachen Benzolderivate zeigen hier ausreichende Extinktion, so daß eine UV-spektroskopische Detektion möglich ist. Für die Aufnahme von Spektren im Scanbetrieb wurde der Wellenlängenbereich zwischen 250 und 260 nm gewählt (s. Kap. 3.2.4.1) Dabei ist zu beachten, daß das gemessene Untergrundspektrum bis in den unteren Wellenlängenbereich hineinreicht. Dieser Einfluß wird nach Aufnahme der Substanzspektren rechnerisch eliminiert. Um jedoch bei der Messung von einem definierten Nullpunkt ausgehen zu können, wurde der Wellenlängenbereich bei der Spektrenaufnahme von 280 nm ausgehend in umgekehrter Richtung durchfahren. Bei 280 nm ist das Methanol vollkommen durchlässig und so kann durch automatischen Abgleich für diese Wellenlänge der Wert E = 0 eingestellt werden.

Der Wellenlängenmotor bewirkt bei der Aufnahme von Spektren einen linearen Antrieb des Monochromators. Die resultierende Wellenlängendispersion ist jedoch nicht linear. Die Wellenlängenskala für die zeichnerische Darstellung der aufgenommenen Spektren wurde daher über eine Wellenlängen-Zeit-Funktion geeicht. Die gemessene Eichfunktion ist in Abb. 6.7 dargestellt.

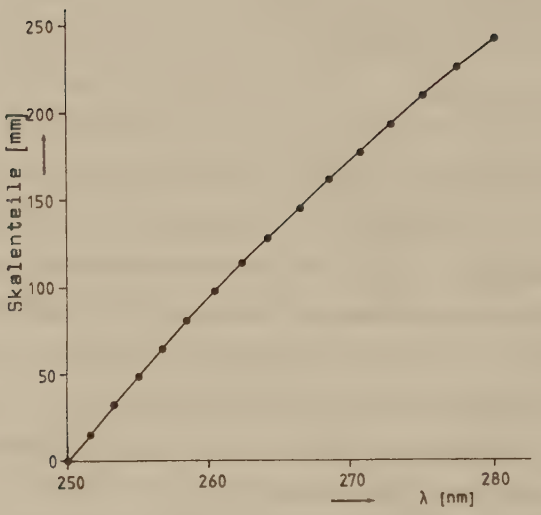

Abb. 6.7 Eichfunktion der Wellenlängenskala

f) A/D-Wandler-Sample-Rate

Der Einfluß unterschiedlicher Raten auf die Genauigkeit der digitalen Auswertung wurde überprüft. Dazu wurde ein Gemisch aus Toluol und n-Oktan bei vollständiger gaschromatographischer Auftrennung je dreißigmal analysiert und die Flächenwerte der Signale bestimmt. Um von der Ungenauigkeit der Dosierung unabhängig zu werden, wurde das Flächenverhältnis der Signale von Toluol und n-Oktan F_T/F_O gebildet. Die Mittelwerte und Standardabweichungen für die einzelnen Sample-Raten sind in Tab. 6.3 aufgeführt.

A/D-Wandler-Sample-Rate	F_T/F_D	Varianz (10^{-5})	F-Test
a 2,5 Hz	1,058	3,4	a/b: 1,21
b 5,0 Hz	1,067	4,1	a/c: 1,00
c 12,5 Hz	1,064	3,4	b/c: 1,21

Tab. 6.3 Flächenverhältnis der Signale für Toluol und n-Oktan bei verschiedenen A/D-Wandler- Rate (Anzahl der Meßwerte je 32)

Der Vergleich der Standardabweichungen durch F-Test ergibt bei einem Signifikanzniveau von 99 % mit der Prüfgröße Q (99,30,30) = 1,55 keinen Unterschied. Die Flächenbestimmung erfolgt bei allen drei A/D-Wandler- Raten mit der gleichen Genauigkeit.

Bei der Aufnahme von Spektren im Scanbetrieb bestimmt die A/D-Wandler-Rate bei festgelegter Scangeschwindigkeit die Anzahl der Daten pro Spektrum. Für eine günstige Organisation der Spektrenbibliothek sollte der Speicherplatzbedarf für ein Spektrum einen Datenblock (= 256 Daten) nicht überschreiten. Bei einer Scanzeit von 10,4 s für den Wellenlängenbereich zwischen 280 und 250 nm wird damit die A/D-Wandler-Rate auf 12,5 Hz begrenzt. Dabei werden pro Spektrum 130 Daten aufgenommen. Das entspricht einer Auflösung von durchschnittlich 0,25 nm. Dieses erwies sich auch für die Erfassung steil ansteigender Absorptionsbanden als ausreichend. Bei allen Messungen wurde daher die für alle vier Kanäle des Interfaces geltende A/D-Wandler-Rate von 12,5 Hz eingestellt.

6.2 Auswertung durch Analogrechner

Das aufgebaute Meßsystem wurde anhand einfacher Probengemische getestet. Zur Auswertung wurde eine analoge Rechenschaltung entwickelt. Durch sie wurden die Flächenwerte für FID- und UV-Signale sowie das Flächenverhältnis UV/FID gebildet. Schaltbilder der Auswerte- und Programmsteuerschaltung sind im Anhang A 1 vorhanden.

Die Rechenschaltung übernimmt dabei keine Steuerfunktionen für den Wellenlängenmotor. Es wurde ausschließlich mit kontinuierlichem Lösungsmittelfluß bei fester Wellenlänge gemessen.

6.2.1 Reproduzierbarkeit der Flächenwerte

Die reproduzierbare Übertragung des vom Gaschromatographen vorgegebenen Konzentrationsprofils für eine Substanz in den Lösungsmittelstrom ist Voraussetzung für die Nutzung des UV-Signals für die quantitative Analyse. Zur Überprüfung des Übertragungsverhaltens wurde ein Volumen von 0,5 μl Toluol fünfzigmal analysiert. Die Dosiergenauigkeit dieses Volumens wurde durch Verwendung eines Methanol/Toluol-Gemisches - Mischungsverhältnis 5:1 - bei einem Dosiervolumen von 3 μl der Mischung verbessert. Die Einspritzungen erfolgten im zeitlichen Abstand von drei Minuten über eine Gesamtdauer der Meßreihe von 2,5 Stunden. Die gemessenen Spannungswerte U der Flächen für Methanol und Toluol sowie die Flächenver-

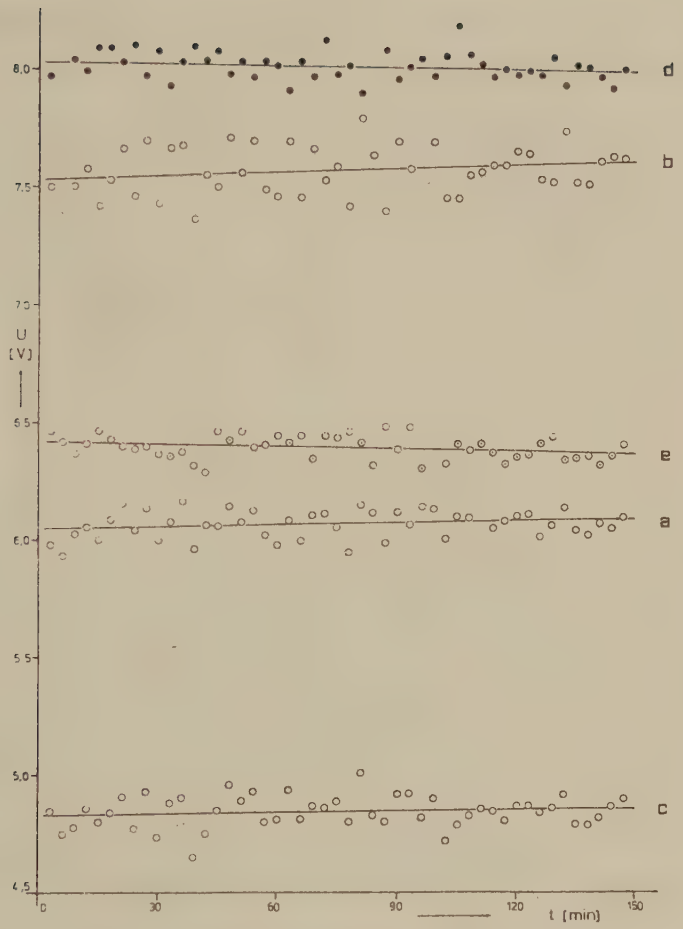

Abb. 6.8 Reproduzierbarkeit der Flächen und Flächenverhältnisse der Detektorsignale für ein Methanol/Toluol-Gemisch (λ = 261,8 nm)

Flächenwerte U

a = Methanol (FID) b = Toluol (FID) c = Toluol (UVD)

Flächenverhältnis 10*Q

d = Methanol (FID) / Toluol (FID)

e = Toluol (UVD) / Toluol (FID)

hältnisse Q sind in Abb. 6.8 gegen die Zeit aufgetragen. Die Ergebnisse der Varianzanalyse zeigt Tab. 6.4.

Substanz/Detektor		U (V)	S (V)	S_{rel} (%)	Abb. 6.8
Methanol	FID	6,07	0,06	0,99	a
Toluol	FID	7,57	0,10	1,38	b
Toluol	UVD	4,84	0,07	1,40	c
Flächenverhältnis		10*Q (V)	S (V)	S_{rel} (%)	
M/T	FID/FID	8,02	0,06	0,73	d
T/T	UVD/FID	6,37	0,05	0,75	e

Tab. 6.4 Flächen und Flächenverhältnisse der Detektorsignale für ein Methanol/Toluol-Gemisch mit absoluter und relativer Standardabweichung

Die Spannungen U für die Signalflächen wurden durch analoge Integration des Signalverlaufes zwischen den von der Rechenschaltung erkannten Anfangs- und Endpunkten der Peaks ermittelt. Die Genauigkeit der Rechenschaltung wurde vorher durch elektronisch generierte Rechecksignale überprüft (s. Anhang). Dabei ergab sich für die Bestimmung des Flächenverhältnisses Q eine relative Standardabweichung von 0,2 %.

Die gemessenen Flächenverhältnisse Q wurden bei der Bildung durch den Analogrechner um den Faktor 10 verstärkt.

Die für die Flächenbestimmung der Signale a, b und c gefundenen Standardabweichungen liegen im Bereich der für die verwendete Injektionsspritze erreichbaren Dosiergenauigkeit.

Die gebildeten Flächenverhältnisse sind von der Dosiergenauigkeit unabhängig. Der geringe Streubereich bei der Bildung des Flächenverhältnisses d zeigt die Zuverlässigkeit der Rechenschaltung bei der Erkennung und Integration der auftretenden Peaks. Das konstante Verhalten der Kopplungselemente beim Übertragen der Substanzen in den Lösungsmittelstrom wird durch die gute Reproduzierbarkeit des Flächenverhältnisses e belegt.

6.2.2 Linearität des UV-Detektors

Zur Überprüfung der Linearität der Übertagungsverhältnisse in Abhängigkeit der analysierten Menge der Substanz wurden verschiedene Volumina der Probenlösung dosiert. Die Meßwerte sind als Mittelwerte aus jeweils zehn Messungen in Abb. 6.9 aufgetragen. Das lineare Verhalten wird durch das Bestimmtheitsmaß r^2 in Tab. 6.5 wiedergegeben.

Signal	Steigung (V/µl)	Bestimmtheitsmaß r^2	Abb. 6.9
FID	14,20	0,9912	a
UVD	7,84	0,9926	b

Tab. 6.5 Ergebnisse der Regressionsrechnung zur Abhängigkeit Dosiervolumen/Signalfläche

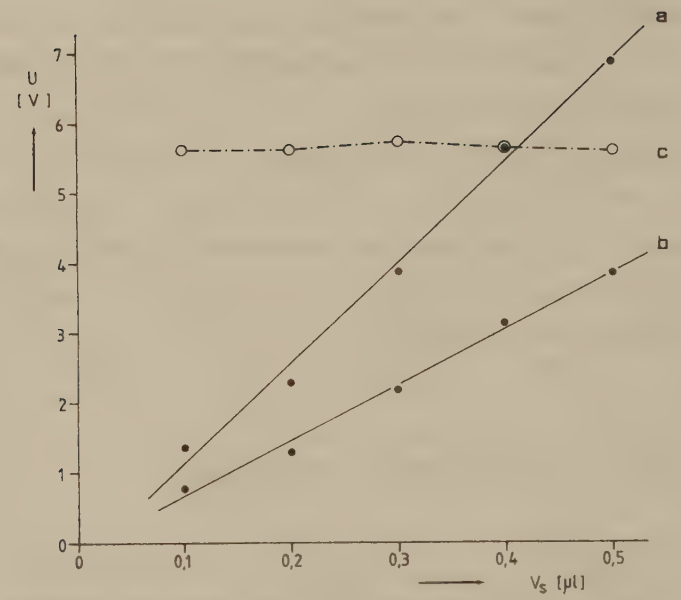

Abb. 6.9 Abhängigkeit des Detektorsignals von dem dosierten Volumen
Substanz: Toluol
Analysenlösung Methanol/Toluol 5:1, λ = 261,8 nm
a = FID-Signal b = UV-Signal c = Verhältnis UV/FID

Beide Signale zeigen eine lineare Abhängigkeit von dem dosierten Volumen an Toluol in dem hier betrachteten Bereich. Bei der Dosierung wurde darauf geachtet, daß die maximale Extinktion für das UV-Signal den Wert E = 1,0 nicht überschritt. Die Standardabweichung für alle 50 ermittelten Flächenverhältnisse betrug 0,10 V. Das ergibt bei einem Mittelwert von 5,63 V eine relative Abweichung von 1,85 %.

Die in Kap. 6.2.1 gemessene konstante Übertragungsrate für

ein bestimmtes Dosiervolumen wird hier bei Variation des Dosiervolumens ebenfalls erreicht. Somit ist die Möglichkeit der quantitativen Analyse anhand des gemessenen UV-Signals gegeben. Voraussetzung dafür ist die Einhaltung des linearen Meßbereichs des UV-Detektors bis zu der Extinktion E = 1. Dieses wird durch geeignete Wahl des Dosiervolumens bei vorgegebener Konzentration der Analysenlösung erreicht.

6.2.3 Qualitative Untersuchungen

Die Selektivität des UV-Detektors kann in Verbindung mit dem parallel betriebenen FID zur qualitativen Analyse von Mehrkomponentengemischen genutzt werden. Dabei erfolgt beim Vergleich der beiden aufgenommenen Chromatogramme eine Einordnung in aliphatische und aromatische Komponenten. In der Abb. 6.10 ist diese Methode am Beispiel eines synthetischen Gemisches aus gleichen Volumenanteilen von Methanol und iso-Oktan als aliphatischen Komponenten sowie Toluol und p-Xylol als aromatischen Komponenten verdeutlicht.

Werden die Chromatogramme in der hier gezeigten Form auf einem Mehrkanalschreiber parallel übereinander registriert, ist eine eindeutige Zuordnung der Signale aus den einzelnen Chromatogrammen möglich. Auch bei Verschlechterung der Trennleistung der Säule durch Erhöhung der Ofentemperatur bleibt diese Möglichkeit der Zuordnung bestehen. Die vorausgehende gaschromatographische Trennung bleibt bei der Übertragung der Substanzen in den Lösungsmittelstrom weitgehend erhalten.

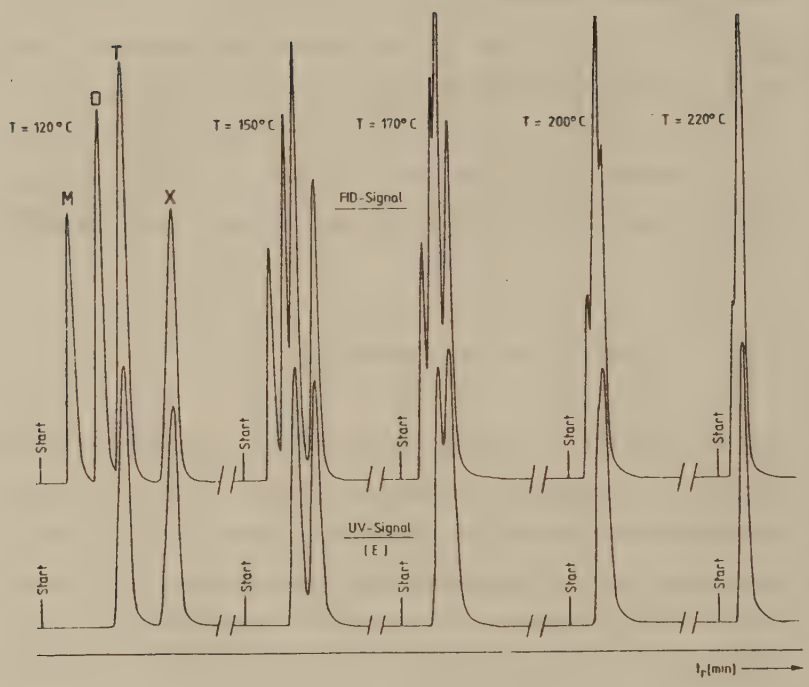

Abb. 6.10 Qualitative Untersuchung eines Mehrkomponentengemisches (Methanol, i-Oktan, Toluol, p-Xylol) FID- und UV-Chromatogramm λ = 261,8 nm

So wird die Analysenzeit bei der Erhöhung der Trenntemperatur von 120° C auf 170° C auf die Hälfte reduziert, wobei die Aussage in qualitativer Hinsicht gleich bleibt.

Für die quantitative Analyse müssen die Signalflächen anhand von Reinsubstanzen geeicht werden. Dazu ist die genaue Kenntnis, um welche Substanz es sich bei dem registrierten Signal

handelt, notwendig. Diese Information ist aber bei dieser Arbeitsweise mit kontinuierlichem Lösungsmittelfluß nur nach konventionellen Methoden der gaschromatographischen Identifikation über die Retentionszeit möglich.

So bleibt der Nutzen dieser Methode auf das Anfertigen einer Übersichtsanalyse durch Klassifikation der einzelnen Peaks eines Chromatogramms beschränkt. Zwar kann die Selektivität des UV-Detektors durch die Auswahl der Wellenlänge erhöht werden, wie in Abb. 6.11 gezeigt ist: Wegfall des UV-Signals für die erste UV-aktive Substanz bei der Meßstelle λ = 274,6 nm, Intensitätsveränderung für die zweite Signalgruppe im UV-Chromatogramm beim Übergang von λ = 261,8 nm auf λ = 268,8 nm. Diese zusätzliche Information reicht jedoch nicht aus, um diese Substanzen dadurch eindeutig zu identifizieren. Erst bei der Aufnahme eines Spektrums, d.h. Erhöhung der Anzahl der Meßstellen, gelingt diese eindeutige Zuordnung.

Die apparativen Möglichkeiten zur Aufnahme und permanenten Speicherung von UV-Spektren wurden durch die Verwendung eines digitalen Rechnersystems geschaffen.

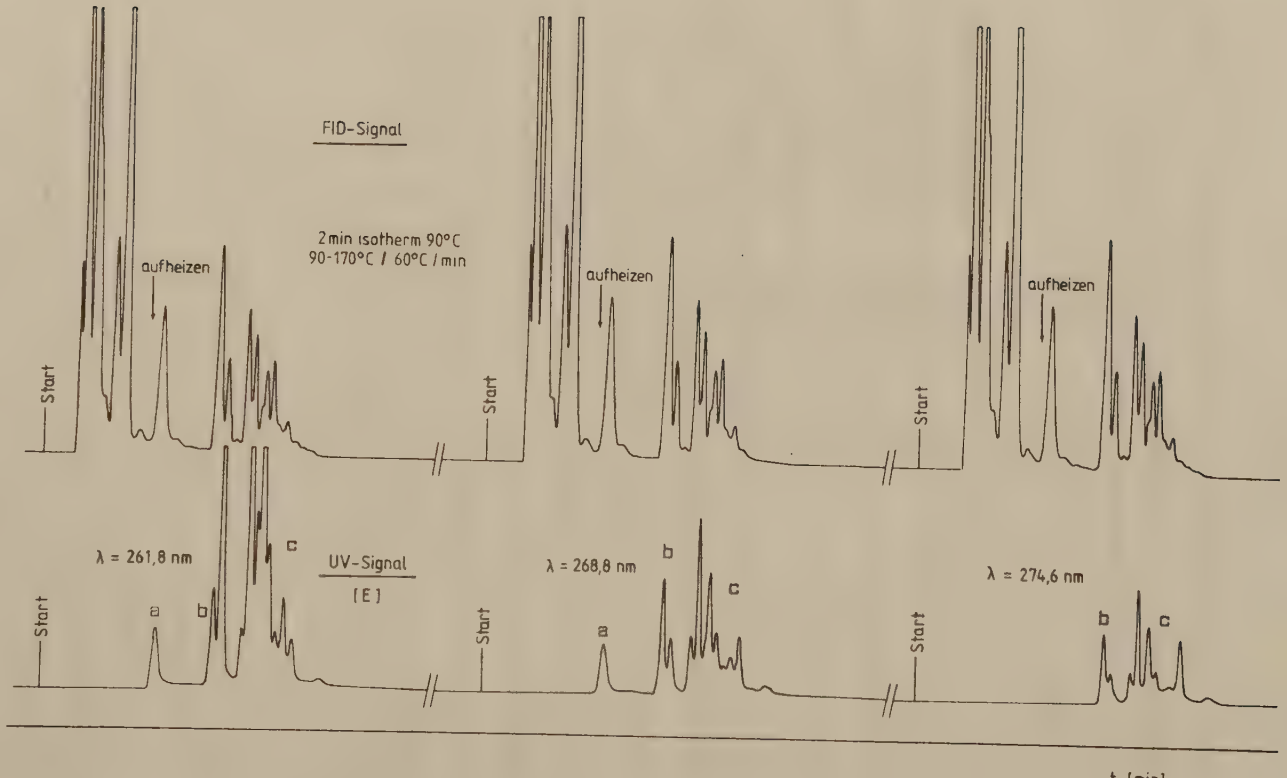

Abb. 6.11 Analyse eines Superbenzins bei kontinuierlichem Lösungsmittelfluß und fester Wellenlänge, temperaturprogrammierte GC-Analyse
(a = Toluol b = Xylole c = Alkylbenzole

6.3 Auswertung durch Digitalrechner

Durch den Anschluß an einen Digitalrechner wurde das Meßsystem zu einer halbautomatischen Anordnung erweitert, die die rechnergesteuerte Spektrenaufnahme ermöglicht. Für die exemplarische Untersuchung der qualitativen und quantitativen Analyse des gaschromatographischen Eluates durch Spektrenvergleich wurde eine Spektrenbibliothek mit 13 Reinsubstanzspektren erstellt.

6.3.1 Aufbau einer Spektrenbibliothek zur qualitativen und quantitativen Analyse im Scan-Betrieb

6.3.1.1 Aufnahmebedingungen für die Spektren

Die UV-spektroskopische Identifizierung substituierter Benzole kann anhand des π-π^*-Überganges des aromatischen Systems durchgeführt werden. Der Übergang liegt beim Benzol bei λ = 260 nm und wird durch induktive und mesomere Effekte der Substituenten bathochrom zu längeren Wellenlängen verschoben. So wurde für die Aufnahme der Reinsubstanzspektren für die Bibliothek und die Analysenspektren der Wellenlängenbereich von 250 bis 280 nm festgelegt. Dieser Bereich wird bei maximaler Scangeschwindigkeit des Wellenlängenmotors in 10,4 s durchlaufen. Dabei wurden 130 Meßwerte pro Spektrum aufgenommen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels wurde nach erfolgter Optimierung auf 4,4 ml/min bei 0,8 bar Förderdruck eingestellt.

Bei der Aufnahme der Spektren sollte die gemessene maximale Extinktion den Wert E = 1 nicht überschreiten, um die Einhaltung des Lambert-Beerschen Gesetzes zu gewährleisten (s. Kap. 3.2.4.2). Das maximale Dosiervolumen wurde daher in Vorversuchen mit 0,5 µl pro Reinsubstanz ermittelt. Für das p-Xylol und das Pseudocumol beträgt es wegen der höheren Extinktionskoeffizienten dieser Substanzen 0,25 µl. Zur Erhöhung der Dosiergenauigkeit wurden die Eichlösungen mit Methanol verdünnt. Das Verdünnungsverhältnis betrug für ein verwendetes Dosiervolumen bei den Eichungen von 1,5 µl 2:1 bzw. 5:1 für p-Xylol und Pseudocumol.

6.3.1.2 Aufnahme von Untergrund- und Reinsubstanzspektren

Vor der Aufnahme der Reinsubstanzspektren wurde das Untergrundspektrum für den festgelegten Wellenlängenbereich zwischen 250 und 280 nm bestimmt. Es wird durch manuelles Starten des Wellenlängenmotors mit reinem Lösungsmittel (Methanol) in der UV-Küvette gewonnen. Der Verlauf des Untergrundspektrums wird durch die Durchlässigkeit des Lösungsmittels und das Spektrum der Strahlungsquelle im gemessenen Bereich bestimmt.

Die Korrektur der Bibliotheks- und Analysenspektren durch Subtraktion des Untergrundspektrums erfolgt direkt bei der Aufnahme softwaremäßig durch das Sammelprogramm GCASCN. Das Untergrundspektrum wurde in regelmäßigen zeitlichen Abständen neu bestimmt, um gleichbleibende Meßbedingungen zu garantieren.

In Tab. 6.6 sind die in die Bibliothek aufgenommenen Substanzen aufgeführt.

Substanz	Volumen (μl)	Faktor
Benzol	0,50	0,359
Toluol	0,50	0,406
m-Xylol	0,50	0,332
p-Xylol	0,25	0,403
Ethylbenzol	0,50	0,472
o-Xylol	0,50	0,402
n-Propylbenzol	0,50	0,472
3-Ethyltoluol	0,50	0,474
4-Ethyltoluol	0,50	0,473
Mesitylen	0,50	0,388
2-Ethyltoluol	0,50	0,481
Pseudocumol	0,25	0,236
Hemellithol	0,50	0,481

Tab. 6.6 Liste der in die Spektrenbibliothek aufgenommenen Reinsubstanzen mit Eichvolumen und Eichfaktoren

Die Bibliotheksspektren werden durch Mittelwertbildung aus jeweils zehn Einzeleinspritzungen der Eichlösungen am Gaschromatographen mit anschließender UV-spektroskopischer Detektion gewonnem. Durch die Mittelwertbildung wird die Genauigkeit der beabsichtigten Eichung der Spektren für die quantitative Analyse erhöht.

Die so gemessenen Bibliotheksspektren wurden zusammen mit den zugehörigen Kenndaten (vgl. Tab. 5.2) auf der Wechselplatte abgelegt. Zur Kennung der Dateien wurden dabei die ersten sechs Buchstaben der zugehörigen Substanz verwendet.

6.3.1.3 Erstellen der Bibliotheksdatei UVBIB.EXT

Die Reinsubstanzspektren wurden in der Bibliotheksdatei UVBIB.EXT zusammengefaßt. Für die Organisation dieser Datei wurde ein spezielles Programm BIBORG geschrieben. Mit diesem Programm werden die aus einem Datenblock bestehenden Spektren in aufsteigender Reihenfolge ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten blockweise aneinandergereiht. Das Programm legt dabei ein Inhaltsverzeichnis der Spektrenbibliothek an. Es enthält die Namen der Substanzen, das Eichvolumen und die Eichfaktoren. Diese Daten werden auf dem letzten Block der Bibliotheksdatei abgespeichert. Sie werden bei der Durchführung der qualitativen und quantitativen Analyse benötigt und werden von den Auswerteroutinen bei Bedarf eingelesen.

Die Bedeutung der Eichfaktoren wird in Kap. 6.3.4 erklärt.

6.3.2 Qualitative Analyse

Durch die permanente Speicherung der aufgenommenen Spektren wird die qualitative Analyse durch rechnerunterstützten Vergleich von Spektren möglich. Grundlage ist eine Regressionsrechnung. Mit Hilfe von Modellfunktionen wird die Art und Übereinstimmung des Zusammenhangs gemessener Funktionen bestimmt.

Bei dem Spektrenvergleich wird die lineare Regressionsanalyse angewendet. Die Modellfunktion 6.5 beschreibt eine Geradengleichung ohne Achsenabschnitt. Dabei wird ein linearer Zusammenhang zwischen den Extinktionswerten $E_{\lambda,e}$ des Eichspektrums und $E_{\lambda,a}$ des Analysenspektrums angenommen.

$$E_{\lambda,a} = b * E_{\lambda,e} \qquad (6.5)$$

Proportionalitätskonstante ist die Steigung b, die als Regressionskoeffizient berechnet werden kann. Sie wird für die quantitative Analyse verwendet, wie in Kap. 6.3.4 noch erläutert wird.

Als Maß für die Übereinstimmung der gemessenen Funktion mit der Modellfunktion wird das Bestimmtheitsmaß r^2 genutzt.

$$r^2 = \frac{\Sigma (E_{\lambda,e} * E_{\lambda,a})^2}{\Sigma E_{\lambda,e}^2 * \Sigma E_{\lambda,a}^2} \qquad (6.6)$$

Das Bestimmtheitsmaß r^2 kann Werte zwischen 1 und 0 annehmen. $r^2 = 1$ beschreibt den streuungsfreien linearen Zusammenhang; $r^2 = 0$ besagt, daß kein funktionaler Zusammenhang zwischen

Meßwerten und Modellfunktion besteht.

Der Vergleich eines Analysenspektrums mit den Spektren der Bibliothek liefert eine Liste von Werten für r^2. Als best-fit-Spektrum wird dasjenige mit dem höchsten Wert für r^2 ermittelt. Da Substanzen, die sich strukturell nur wenig unterscheiden, oft ähnliche Spektren liefern, ist eine Zuordnung anhand dieses Kriteriums wegen ähnlicher Werte von r^2 nicht sicher zu treffen. Hier bietet die vorgeschaltete gaschromatographische Trennung der Substanzen ein zusätzliches Beurteilungsmerkmal. Alle Analysen wurden unter gleichbleibenden Meßbedingungen durchgeführt. So ergeben sich für die in der Bibliothek gespeicherten Substanzen definierte gaschromatographische Retentionszeiten. Diese Zeiten werden als Kenngrößen zusammen mit den übrigen Meßdaten des Spektrums abgespeichert. Bei der qualitativen Analyse werden nur Substanzspektren aus der Bibliothek mit dem Analysenspektrum korreliert, sie sich innerhalb eines Retentionszeitfensters von $t_r \pm 10$ s befinden. So wird die falsche Zuordnung ähnlicher Spektren vermieden, wenn die vorhergehende gaschromatographische Auftrennung der Substanzen ausreichend ist.

Ähnliche Spektren zeigen z. B. die Alkylbenzole. Wird der aromatische Ring durch Alkylgruppen substituiert, ist die Symmetrie erniedrigt und das Auftreten zusätzlicher Übergänge zwischen elektronischem Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand wird beobachtet. Die unterschiedlichen Auswirkung verschiedener Alkylgruppen bei der Monosubstitution ist dabei nur gering. Am Beispiel der Spektren von Ethylbenzol

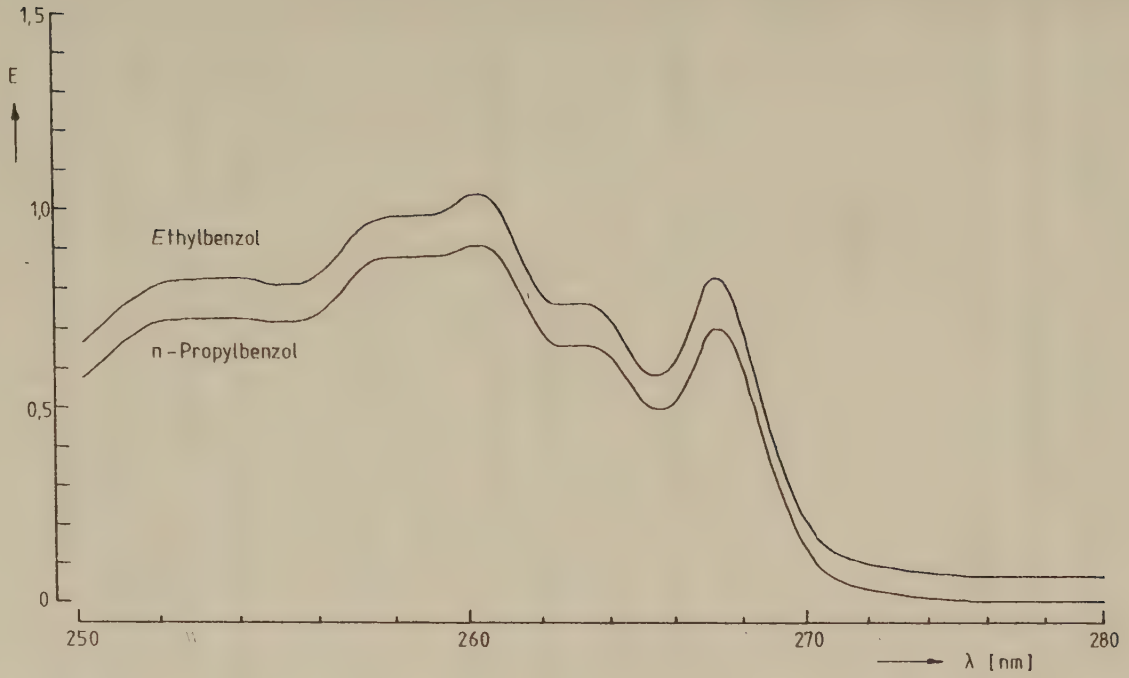

Abb. 6.12 UV-Spektren von n-Propylbenzol und Ethylbenzol, aufgenommen im SCAN-Betrieb (Spektrum von Ethylbenzol um $\Delta E = 0,1$ angehoben)

und n-Propylbenzol wird dieses verdeutlicht (Abb. 6.12). Die beiden Spektren korrelieren mit r^2 = 0,9987. Diese Übereinstimmung kann im Rahmen der Meßgenauigkeit als Identität angesehen werden. Die korrekte Identifizierung der beiden Verbindungen wird jedoch durch das zusätzliche Kriterium der Retentionszeit bei einem Retentionszeitunterschied von ca. 30 s gewährleistet.

6.3.3 Eichung des Meßsystems für die quantitative Analyse

Für die Durchführung der quantitativen Analyse im Scan-Betrieb muß das Meßsystem geeicht werden. Das wird durch das festgelegte Eichvolumen von 0,5 bzw. 0,25 µl bei der Aufnahme der Bibliotheksspektren der einzelnen Substanzen erreicht. Durch die Teilung des Trägergases in Teilströme für den FID und den UV-Detektor steht bei der Aufnahme der Spektren nicht die Gesamtmenge der aufgegebenen Substanz zur Verfügung. Die Einhaltung des eingestellten Teilerverhältnisses wurde vor Beginn der Messungen überprüft. Bei Abweichungen durch Änderung der Geräteparameter wurde der in der Bioliotheksdatei gespeicherte Wert für das Eichvolumen mit einem Eichfaktor korrigiert. Anhand von Einspritzungen mit dem für die jeweilige Substanz festgelegtem Eichvolumen wurde dabei der Istwert V_i ermittelt. Der Eichfaktor f_e berechnet sich dann nach Gl. 6.7 mit dem gegebenen Eichvolumen V_e als Sollwert.

$$f_e = V_e / V_i \qquad (6.7)$$

Durch die Einführung dieses Eichfaktors wird vermieden, daß bei Änderungen des Teilerverhältnisses die Neuaufnahme der Bibliotheksspektren notwendig wird. Dabei muß bei Änderung des Teilerverhältnisses zugunsten des UV-Detektors auf die Einhaltung des linearen Bereiches geachtet werden.

6.3.4 Durchführung der quantitativen Analyse im Scan-Betrieb

Die Anwendung der linearen Regressionsanalyse läßt auch die quantitative Analyse von Substanzen durch Spektrenvergleich zu. Hierbei wurd die in Gl. 6.5 auftretende Steigung b der Regressionsgeraden benutzt. Die Steigung b wird durch Bestimmung der Lage des Minimums für die Fehlerquadratsumme zwischen gemessenem und geeichtem Spektrum nach Gl. 6.8 berechnet.

$$b = \frac{\Sigma (E_{\lambda,e} * E_{\lambda,a})}{\Sigma E^2_{\lambda,e}} \qquad (6.8)$$

Die Steigung b gibt bei bester Anpassung der Meßwerte über das gesamte Spektrum das Verhältnis der beiden betrachteten Spektren zueinander an. Bei bekanntem Eichvolumen V_e der Bibliotheksspektren kann das gesuchte Volumen V_a der analysierten Substanz mit Hilfe der Steigung b nach Gl. 6.9 berechnet werden.

$$V_a = b * V_e * f_e \qquad (6.9)$$

Die Angabe des Volumens kann über die Dichte der Substanzen in die Angabe der absoluten Menge in Milligramm umgerechnet werden.

Die für die Bestimmung der Regressionskoeffizienten benötigten Summenbildungen werden in einem Unterprogramm bei der Auswertung in einem Arbeitsschritt berechnet. So können qualitative und quantitative Analyse eines gemessenen Spektrums gleichzeitig erfolgen. Die Auswertung kann on-line, d.h. sofort nach Aufnahme eines Spektrums, oder off-line erst nach Abschluß des gesamten Chromatogramms durchgeführt werden.

Bei der Zweikomponentenanalyse werden die Faktoren f_1 und f_2 als Konzentrationsanteile zu den gespeicherten Bibliotheksspektren berechnet. Die bei dem Meßpunkt k gemessene Gesamtextinktion E_{kg} der Mischung setzt sich aus den anteiligen Einzelextinktionen E_{k1} und E_{k2} zusammen.

$$E_{kg} = f_1 * E_{k1} + f_2 * E_{k2} \qquad (6.10)$$

Die Faktoren f_1 und f_2 können aus den Spektren der Bibliothek für k = 1 bis 130 als überbestimmtes Gleichungssystem bestimmt werden.

$$f_1 = \frac{1}{\Sigma E_{k1}^2} (\Sigma E_{kg} E_{k1} - f_2 * \Sigma E_{k1} E_{k2}) \qquad (6.11)$$

f_1 ist als Funktion der gemessenen Gesamtextinktion und des Anteils f_2 der zweiten Komponente aufzufassen.

Die Gleichung 6.11 kann so umgeformt werden, daß f_1 nur noch eine Funktion der Gesamtextinktion darstellt.

$$f_1 = f(E_{kg}) \tag{6.12}$$

$$f_1 = \frac{1}{1 - \frac{(\Sigma E_{k1}E_{k2})^2}{\Sigma E_{k1}^2 \; \Sigma E_{k2}^2}} * \left(\frac{\Sigma E_{kg}E_{k1}}{\Sigma E_{k1}^2} - \frac{\Sigma E_{k1}E_{k2} * \Sigma E_{kg}E_{k2}}{\Sigma E_{k1}^2 * \Sigma E_{k2}^2} \right) \tag{6.13}$$

Der Faktor f_2 läßt sich in analoger Weise berechnen.

6.3.5 Analyse getrennter Substanzen

6.3.5.1 Reproduzierbarkeit der Meßwerte

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der bei der quantitativen Analyse gefundenen Meßwerte wurde eine Mischung von Toluol, p-Xylol und Pseudocumol (Volumenverhältnis 1:1:1) analysiert. Bei insgesamt 14 Messungen wurden in Abständen von sechs Minuten jeweils 1,5 µl der Analysenlösung dosiert. Bei den Messungen wurden die im Anhang aufgeführten Standardmeßbedingungen angewendet. Unter diesen Bedingungen wurden die drei Komponenten vollständig aufgetrennt, so daß während eines Chromatogrammlaufes von jeder Substanz ein Spektrum aufgenommen werden konnte.

Die der quantitativen Auswertung vorausgehende qualitative Zuordnung der Substanzen wurde bei allen Messungen fehlerfrei ausgeführt. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse sind in Tab. 6.7 zusammengestellt.

Substanz	m_i (mg)	Standardabweich.	
		(mg)	(%)
Toluol	0,424	0,011	2,70
p-Xylol	0,414	0,008	1,82
Pseudocumol	0,431	0,004	0,96

Tab. 6.7 Reproduzierbarkeit der Meßwerte bei der quantitativen Analyse mit Spektrenvergleich im Scan-Betrieb

Die Werte müssen in Relation zu der erreichten Dosiergenauigkeit der Analysenlösung gesehen werden. Dazu wurden die Flächenwerte der FID-Signale bestimmt. Zur besseren Darstellung wurden die gemessenen Werte auf die größte bei den Messungen aufgetretene Fläche F_{max} normiert.

Substanz	F (FID) (normiert)	Standardabweich.	
		absolut	(%)
Toluol	0,853	0,017	1,94
p-Xylol	0,771	0,020	2,57
Pseudocumol	0,736	0,012	1,58
Gesamtfläche *	0,786	0,012	1,49

Tab. 6.8 Reproduzierbarkeit der FID-Signale bei der Analyse des Dreikomponentengemisches
* normiert auf 3 * F_{max}

Der Vergleich der Standardabweichungen zeigt, daß die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung mit dem UV-Detektor innerhalb der durch die Dosiergenauigkeit vorgegebenen Grenzen

liegt. Bei der Betrachtung der in Abb. 6.13 wiedergegebenen graphischen Darstellung des zeitlichen Verlaufs beider Signale muß jedoch festgestellt werden, daß die Abweichungen der Signale nicht gleichsinnig erfolgen. Die Abweichungen liegen jedoch nicht außerhalb der statistischen Genauigkeit.

Trotz dieser Abweichungen wird in dieser Meßreihe eine gute Reproduzierbarkeit erreicht.

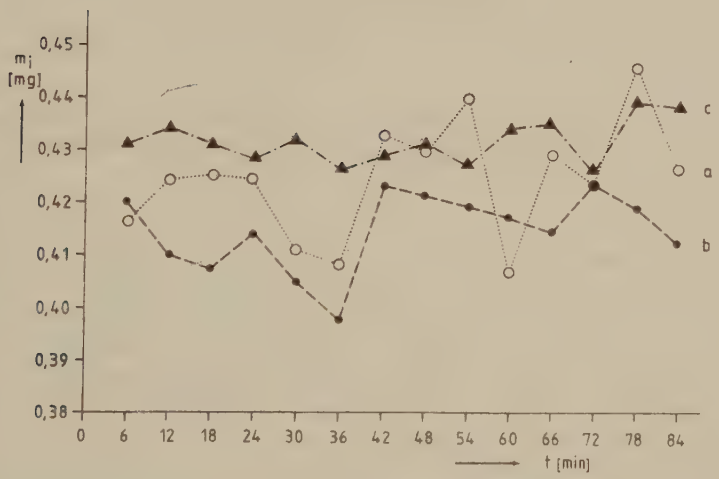

Abb. 6.13 a Reproduzierbarkeit der Meßwerte bei der quantitativen Analyse mit Spektrenvergleich im Scan-Betrieb (Dosierung alle 6 Minuten)

a = Toluol b = p-Xylol c = Pseudocumol

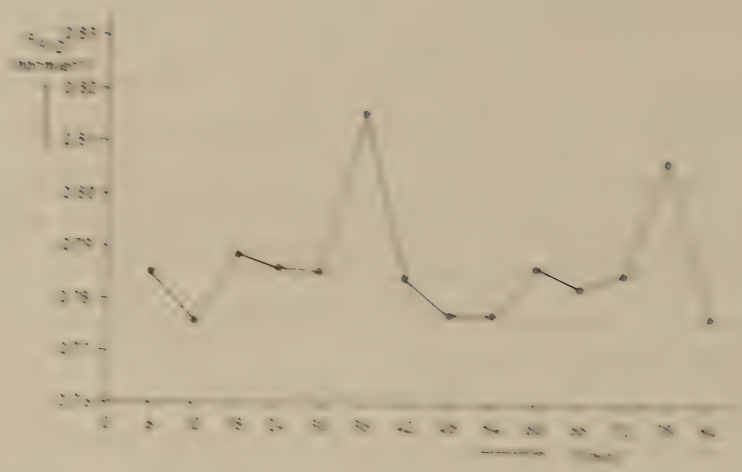

Abb. 6.13 : Gesamtfläche der Flächensignale von Kalkstein, Dolomit und Pseudocumol (normiert)

Das Maß für die Richtigkeit der Analyse wird durch die Soll-Istwertabweichung gegeben.

Substanz	m_s [mg]	m_i [mg]	a [mg]	a [%]
Kalkstein	0,453	0,434	-0,019	-4,1
Dolomit	0,433	0,419	-0,014	-3,2
Pseudocumol	0,446	0,431	-0,015	-3,3

Tab. 6.6 Soll-Istwertabweichung a der quantitativen Analyse des Dreikomponentengemisches

Die Größe der Abweichung wird durch die Genauigkeit der Eichung des Meßsystems bestimmt, empfehlenswert hierbei

der quantitativen Eichung ist die Dosiergenauigkeit bei der Aufgabe des Eichvolumens. Hinzu kommen für die Reproduzierbarkeit der Analysen weitere Ungenauigkeiten bei dem Einbringen der Substanzen in den Lösungsmittelfluß und bei der Einhaltung des festgelegten Lösungsmitteldurchsatzes. Die Reproduzierbarkeit der Analysen wurde anhand von vier verschiedenen Probenlösungen bestimmt. Dazu wurden jeweils zehn Spektren mit einer Dosiermenge von 1,5 μl aufgenommen und für jeden Meßpunkt die Standardabweichung ΔE berechnet. Die mittleren relativen Abweichungen $\Delta E/E$ sind in Tab. 6.10 zusammengestellt.

Substanz	mittlere relative Abweichung $\Delta E/E$	Standardabweichung für die Bestimmung $\Delta E/E$
Benzol	0,031	0,012
Toluol	0,039	0,012
Propylbenzol	0,027	0,011
m-Xylol + p-Xylol	0,046	0,014

Tab. 6.10 Reproduzierbarkeit der Spektren
Abweichung $\Delta E/E$ als Mittelwert aus 130 Meßpunkten in zehn Spektren

Die dabei auftretenden hohen Standardabweichungen dieser aus 130 Meßpunkten der einzelnen Spektren gewonnenen Mittelwerte für $\Delta E/E$ werden durch die schlechte Reproduzierbarkeit im Bereich kleiner Extinktionen und im Bereich steil ansteigender Absorptionsbanden hervorgerufen. Dieses ist am Beispiel

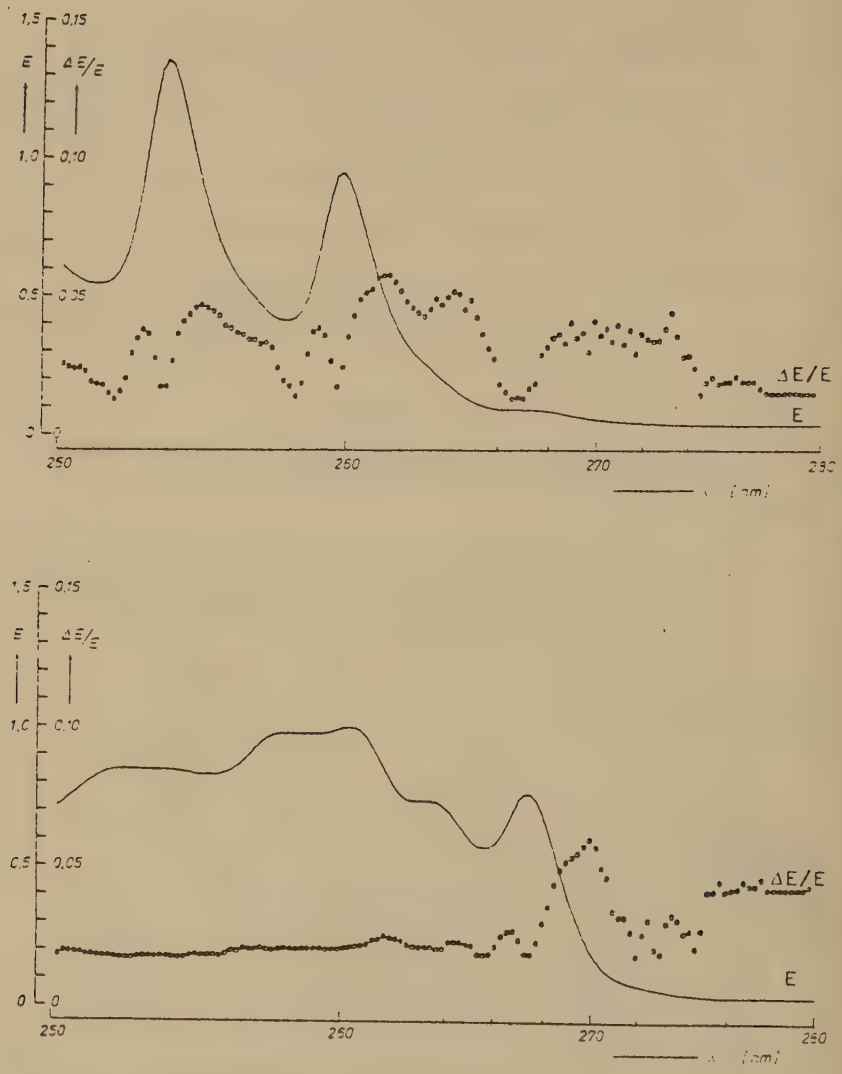

Abb. 6.14 Gemitteltes Spektrum aus 10 Einzelspektren für Benzol (oben) und n-Propylbenzol (unten) mit mittlerer Abweichung ΔE/E

der Spektren von Benzol und Propylbenzol in Abb. 6.14 gezeigt. Für die Bereiche hoher, sich wenig ändernder Extinktion wird eine gute Reproduzierbarkeit erreicht, die mit der erzielten Dosiergenauigkeit vergleichbar ist.

Ein Vergleich mit den in Tab. 6.9 aufgeführten Soll-Istwertabweichungen zeigt, daß diese sich innerhalb der bei der Eichung der Spektren erreichbaren Genauigkeit bewegen.

6.3.5.2 Linearität des Meßbereiches

Zur Überprüfung der Linearität zwischen dem Dosiervolumen und der Fläche des Spektrums innerhalb des gewählten Meßbereichs wurden sieben verschiedene Analysenlösungen eines Methanol/Toluol-Gemisches hergestellt. Die Verdünnungen wurden so gewählt, daß bei konstantem Dosiervolumen von 1,5 µl das Volumen an dosiertem Toluol zwischen 0,5 und 0,075 µl (≙ 0,4 bis 0,05mg) lag. Aus jeweils sechs Meßwerten für eine Verdünnung wurde der Mittelwert der gefundenen Menge m_i gebildet und gegen den Sollwert m_s in Abb. 6.15 aufgetragen.

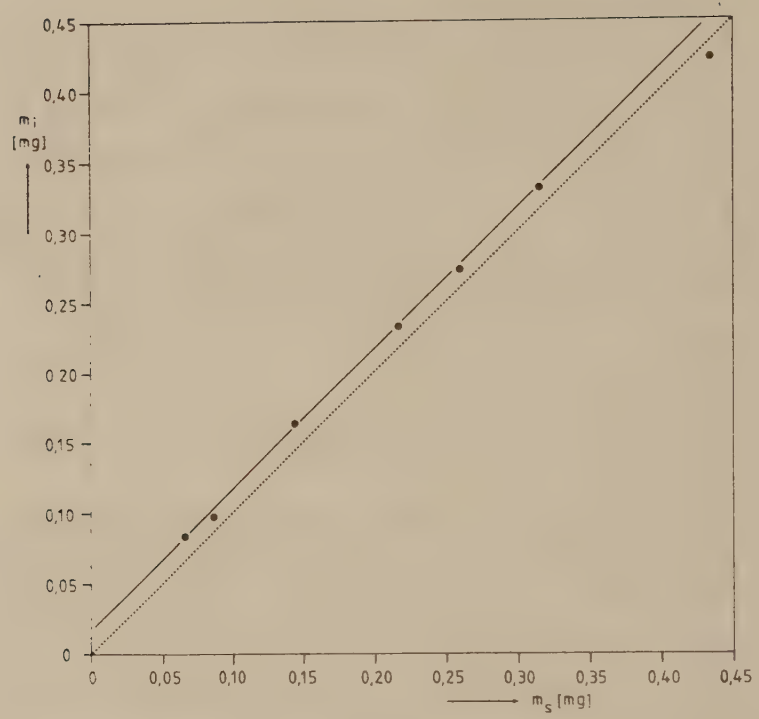

Abb. 6.15 Soll-Istwert-Bestimmung für verschiedene Dosiermengen an Toluol im Scan-Betrieb

In Tab. 6.11 sind die Ergebnisse der linearen Regressionsanalyse für die Meßwerte dargestellt. Die ersten sechs Meßpunkte zeigen eine gute Linearität und exakte Anpassung an die ideale 45^{0}-Gerade. Die mittlere Abweichung von 0,016 mg über den gesamten Bereich kann mit den vorher angesprochenen Problemen bei Eichung und Dosierung erklärt werden. Der Fehler bei der Dosierung fällt bei der Lösung mit der höchsten Konzentration am meisten ins Gewicht. Darauf beruht möglicher-

weise die starke Abweichung des obersten Meßpunktes von der berechneten Geraden der übrigen Meßpunkte. Ein Überschreiten der vorgewählten oberen Begrenzung des Meßbereiches für den UV-Detektor von E = 1 war nicht gegeben. Bei Einbeziehung dieses Meßwertes in die Regressionsrechnung ergibt sich ebenfalls eine gute lineare Abhängigkeit von der Dosiermenge, die Abweichung von der Steigung der idealen Geraden ist jedoch deutlich.

Anzahl der Meßwerte	Steigung	Achsenabschnitt (mg)	Korrelationskoeffizient r^2
6	1,000	0,016	0,9991
7	0,944	0,024	0,9963

Tab. 6.11 Ergebnisse der Regressionsanalyse für den Soll-Istwert-Vergleich bei der Toluolanalyse

Bei der Betrachtung der Korrelationskoeffizienten, die bei der qualitativen Analyse für den Vergleich der Bibliotheksspektren mit den Analysenspektren ermittelt wurden, ergibt sich eine Abhängigkeit von der dosierten Menge an Toluol. In Abb. 6.16 ist diese Abhängigkeit graphisch dargestellt. Die Umwandlung des Detektorsignals durch den T/E-Wandler ist besonders im Bereich kleiner Konzentrationen wegen des logarithmischen Zusammenhangs von Transmission und Extinktion ungenau. Dadurch erfolgt bei Spektren, die mit kleinen Dosiermengen aufgenommen wurden, eine Glättung

des Spektrumverlaufes. Dabei verschwinden die bei höheren Meßkonzentrationen gezeigten Feinstrukturen der Spektren. Je größer nun der Unterschied zwischen der Eichkonzentration der Bibliotheksspektren und der Meßkonzentration der Analysenspektren ist, um so kleiner werden die Korrelationskoeffizienten.

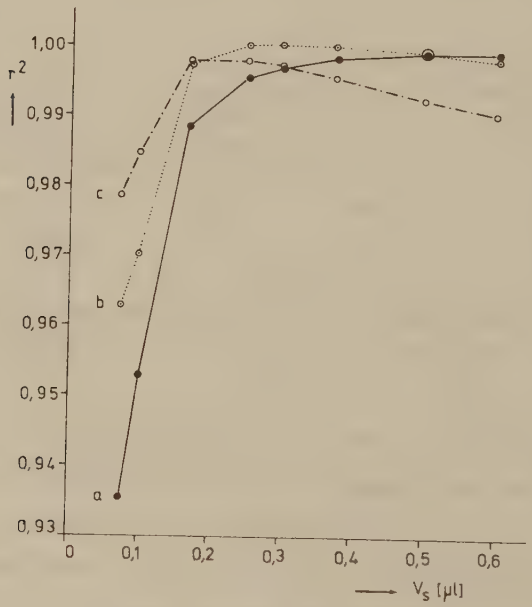

Abb. 6.16 Abhängigkeit der Korrelationskoeffizienten des Spektrenvergleichs vom Dosiervolumen (Substanz = Toluol)

Eichvolumen des Bibliothekspektrums:
a = 0,5 µl b = 0,3 µl c = 0,17 µl

Das Maximum der gezeigten Funktionen liegt in den drei Fällen

jeweils bei der gewählten Eichkonzentration des Bibliotheksspektrums. Durch Wahl des Dosiervolumens kann die Analysenkonzentration der Eichkonzentration angepaßt werden. Dieses ist jedoch bei Mehrkomponentengemischen, in denen die einzelnen Komponenten nicht in der gleichen Konzentration vorliegen, nur durch mehrfache Dosierung möglich. Im praktischen Meßbetrieb zeigte sich jedoch, daß die qualitative Zuordnung für Substanzen geringer Konzentration anhand geringer Korrelationskoeffizienten trotzdem fehlerfrei erfolgte.

6.3.6 Analyse nicht getrennter Substanzen

Trennt die gaschromatographische Säule bei den gegebenen Analysenbedingungen zwei Substanzen nicht auf, werden beide Substanzen gleichzeitig in den Lösungsmittelstrom einkondensiert und in der UV-Küvette zusammen vermessen. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Überlagerung einer aromatischen Verbindung durch eine aliphatische Verbindung

b) Überlagerung zweier aromatischer Verbindungen

Beide Möglichkeiten werden in den nächsten Abschnitten an an ausgewählten Beispielen diskutiert.

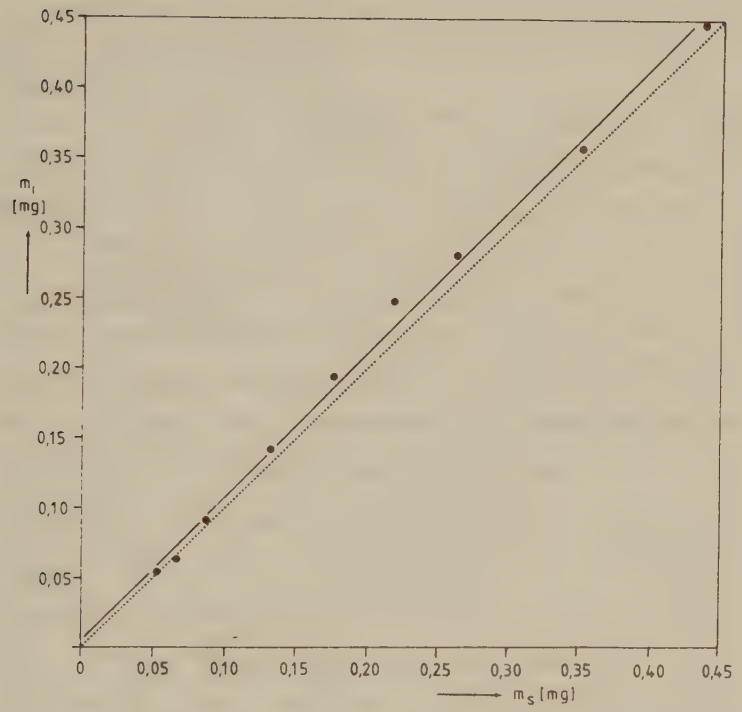

Abb. 6.17 Benzolanalyse im Zweikomponentensystem Cyclohexan/Benzol als Aromaten/Aliphaten-Gemisch

Detektor hervorgerufen wurde. In diesem Fall kann das Zweikomponentensystem Aliphat/Aromat bei der Auswertung wie eine vollständig abgetrennte aromatische Verbindung behandelt werden. Die quantitative Bestimmung des aliphatischen Anteils in dem Zweikomponentengemisch durch den UV-Detektor ist ebenfalls möglich. Die Eichung der Bibliotheksspektren der aromatischen Verbindungen auf ein festes Dosiervolumen läßt die Angabe des gefundenen Analysenvolumens zu. Mit Kenntnis des

Gesamtdosiervolumens ergibt sich bei einem Zweikomponentengemisch Aliphat/Aromat das Volumen für die aliphatische Verbindung als Differenz zwischen Gesamtvolumen und Volumenanteil der aromatischen Verbindung. In Tab. 6.12 sind die berechneten Volumina für das Cyclohexan und die resultierenden Benzol-Konzentrationen für die einzelnen Lösungen aufgeführt.

Volumenverhältnis Cyclohexan/ Benzol	Dosiervolumen Cyclohexan (µl)		Benzolkonzentration (mol/l)	
	Soll	Ist	Soll	Ist
2,0 : 1	1,000	0,989	3,73	3,82
2,8 : 1	1,100	1,090	2,98	3,06
4,0 : 1	1,200	1,179	2,24	2,40
5,0 : 1	1,250	1,224	1,87	2,07
6,5 : 1	1,300	1,278	1,50	1,66
9,0 : 1	1,350	1,339	1,11	1,26
14,0 : 1	1,400	1,396	0,78	0,74
19,0 : 1	1,425	1,427	0,55	0,56
24,0 : 1	1,440	1,438	0,46	0,45

Tab. 6.12 Soll-Istwert-Berechnung für die Zweikomponentenanalyse eines Cyclohexan/Benzol-Gemisches Gesamtdosiervolumen 1,5 µl

Zu bemerken ist, daß der absolute Fehler bei der Bestimmung der Benzolkonzentration für hohe Verdünnungen am geringsten ausfällt. Das beruht darauf, daß bei diesen großen Verdünnungen die Ungenauigkeit der Dosierung für die anteilig kleinen Benzolmengen nicht ins Gewicht fallen. Somit ist es günstig

mit möglichst geringen Konzentrationen der Analysenlösungen bei hohem Dosiervolumen zu arbeiten.

Die Überlagerung von aliphatischen und aromatischen Verbindungen ist nicht ohne weiteres aus den Chromatogrammen ersichtlich. UV-Detektor und der parallel betriebene FID liefern jeweils ein Signal. Zwischen den Flächen beider Signale besteht jedoch ein Verhältnis, das wegen der linearen Abhängigkeit der Signalflächen von der Dosiermenge durch die Eichung beider Detektorsignale festgelegt wird. Eine Abweichung von diesem Flächenverhältnis bei einer Analyse ist ein Indiz für das Vorliegen einer zweiten Substanz.

Dieses feste Flächenverhältnis bietet eine weitere Möglichkeit der quantitativen Bestimmung einer aliphatischen Verbindung, die gleichzeitig mit einer aromatischen Substanz eluiert wird. Die anteilige Fläche der aliphatischen Verbindung von der Gesamtfläche des GC-Signals kann über das Flächenverhältnis und die Fläche des UV-Signals der aromatischen Verbindung berechnet werden. Mit der quantitativen Eichung der Signalfläche des FID ist die Bestimmung des aliphatischen Anteils möglich.

Wie bei der quantitativen Analyse wird auch die qualitative Identifizierung der aromatischen Verbindungen durch Überlegerung von aliphatischen Verbindungen nicht beeinträchtigt. Die qualitative Analyse für die aliphatischen Verbindungen muß nach herkömmlichen Methoden der gaschromatographischen Identifizierung erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die aliphatischen Anteile einer Analysenlösung nur summarisch

bestimmt. Dabei wurde der oben beschriebene Weg als Differenzbestimmung zwischen aromatischem Anteil und Gesamtdosiervolumen eingeschlagen, der mit weniger Rechen- und Eichaufwand verbunden ist.

6.3.6.2 Zweikomponentenanalyse am System m-Xylol/p-Xylol als Beispiel nicht getrennter Aromaten

Die beiden isomeren Dimethylbenzole m-Xylol und p-Xylol weisen einen Siedepunktsunterschied von $0,7^{\circ}$ C auf. Diese geringe Differenz erfordert eine hohe Bodenzahl, d.h. gaschromatographische Trennung auf leistungsfähigen Kapillarsäulen. Bei geringer Selektivität wird eine Auftrennung der beiden Komponenten nicht erreicht; der FID zeigt nur ein Signal. Durch den UV-Detektor wird das Spektrum für das in das Lösungsmittel einkondensierte Substanzgemisch als Summe der Einzelextinktionen aufgenommen. Für die Zweikomponentenanalyse wird dieses Summenspektrum mit den Reinsubstanzen aus der Spektrenbibliothek korreliert (s. Kap. 6.3.4). Für alle Kombinationsmöglichkeiten der Spektren untereinander werden die Faktoren f_1 für das best-fit-Spektrum und f_2 für das Spektrum der jeweiligen Zweitkomponenten berechnet (s. Kap. 6.3.4). Mit diesen Faktoren werden die gemessenen Extinktionswerte der zugehörigen Bibliotheksspektren multipliziert. Die Summe der so für jeden einzelnen Meßpunkt errechneten Extinktionen ergibt unter der Berücksichtigung der Fehlerminimalisierung die beste

Anpassung an das gemessene Summenspektrum des Gemisches.

Die Güte der Anpassung wird durch die Fehlerquadratsumme zwischen berechnetem und gemessenem Summenspektrum angegeben. Die Spektrenkombination mit der geringsten Fehlerquadratsumme liefert das Ergebnis der qualitativen Analyse. Die Richtigkeit dieses Ergebnisses hängt von der richtigen Bestimmung der Erstkomponenten ab. Diese Erstkomponente ergibt sich als best-fit-Spektrum des gemessenen Summenspektrums mit den jeweiligen Reinsubstanzspektren in der Spektrenbibliothek. Diese Voraussetzung wird erreicht, wenn signifikante Bandenstrukturen eines der beiden Einzelspektren im Gesamtspektrum noch vorhanden sind und erkannt werden. Für das hier gemessene Beispiel m-Xylol/p-Xylol war dieses der Fall, so daß die Zuordnung der Erstkomponenten bei den Analysen immer richtig erfolgte. Die Beschränkung der möglichen Kombinationen durch Nutzung eines Retentionszeitfensters als Auswahlkriterium und die dadurch bedingte Vermeidung der Korrelation ähnlicher Spektren erleichtern die Auswertung, wie schon bei der Einzelkomponentenanalyse beschrieben.

Die quantitative Analyse erfolgt mit den berechneten Faktoren f_1 und f_2. Als Flächenanteile der Bibliotheksspektren der beiden vorhandenen Komponenten ergeben sie mit dem Eichvolumen V_e und dem aktuellen Eichfaktor f_e die Volumenanteile V_n.

$$V_n = V_e * f_e * f_n \quad (n = 1,2) \qquad (6.14)$$

Über die Dichten erfolgt die Bestimmung der absoluten Menge der Substanzen.

Die Möglichkeit der Überlagerung von aromatischen Substanzen ist angezeigt, wenn für die Retentionszeit des gemessenen Peaks mehrere Spektren in der Bibliothek vorhanden sind. Die Anzahl der Spektren in der Bibliothek für diese Retentionszeit wird im Analysenprotokoll vermerkt.
Für solche Peaks wird manuell das Programm zur Zweikomponentenanalyse aufgerufen und durchgeführt. Wird innerhalb des Programms keine Zweitkomponente gefunden - $f_2 < 0{,}05$ - wird dieser Peak als Reinkomponente angesehen und die entsprechende Auswertung ausgeführt.

Für den Fall, daß der Peak aus mehr als zwei Komponenten bestand, wurde in einem Näherungsverfahren die Zweikomponentenanalyse mehrfach angewendet, wie im nächsten Kapitel noch näher beschrieben wird.

Als Analysenlösungen wurden Mischungen von m-Xylol und p-Xylol mit dem Volumenverhältnis q = 3,00 (Lösung 1) und q = 0,33 (Lösung 2) hergestellt. Zur Erhöhung der Dosiergenauigkeit wurden die Lösungen zusätzlich mit Methanol verdünnt. In zwei Meßreihen wurde die Lösung 1 bei konstantem Dosiervolumen von 1,2 µl und bei Variation des Dosiervolumens zwischen 0,5 und 1,6 µl analysiert.

Die Eichung der Bibliotheksspektren wurde vor Beginn der Messungen mit den Eichlösungen von m-Xylol und p-Xylol durchgeführt.

Das vorgegebene Volumenverhältnis von q = 3,00 wurde als Mittelwert aus 35 Messungen bei konstantem Dosiervolumen von

Anzahl Meßwerte	Dosier-volumen (μl)	Volumen $V_m + V_p$ (μl)	$q = V_m/V_p$ Soll	$q = V_m/V_p$ Ist	Std.-Abw.
35	1,2	0,32	3,00	2,89	0,33
36	0,5 bis 1,6	0,13 bis 0,45	3,00	3,19	0,63
27	0,9 bis 1,6	0,25 bis 0,45	3,00	2,90	0,34

Tab. 6.13 Zweikomponentenanalyse m-Xylol/p-Xylol Volumenverhältnis q = 3:1 mit Standardabweichung für das berechnete Verhältnis

1,2 μl mit 2,89 bestätigt. Die Standardabweichung fällt jedoch wegen der Fehlersummierung um den Faktor 2 schlechter aus als bei der Einkomponentenanalyse. Bei Variation des Dosiervolumens fallen die Ergebnisse noch ungünstiger aus (Tab. 6.13). Bei näherer Betrachtung der Ergebnisse dieser Meßreihe zeigt sich, daß hauptsächlich die kleinen Dosiervolumina unter 0,9 μl - entsprechend einem Gesamtvolumen von 0,25 μl m-Xylol+ o-Xylol - zur Abweichung von dem vorgegebenen Sollwert beitragen. Dieses wird in Abb. 6.16 verdeutlicht.

Ein Grund dafür wird darin gesehen, daß bei den geringen Dosiervolumina die zusätzlich noch im Unterschuß vorliegende Zweitkomponente kein signifikantes UV-Spektrum mehr liefert. Die wenig strukturierte Erhöhung des Extinktionssignals durch die Zweitkomponente wird bei der Auswertung zum Teil der Hauptkomponenten zugeschlagen. Das führt zu einer Verschie-

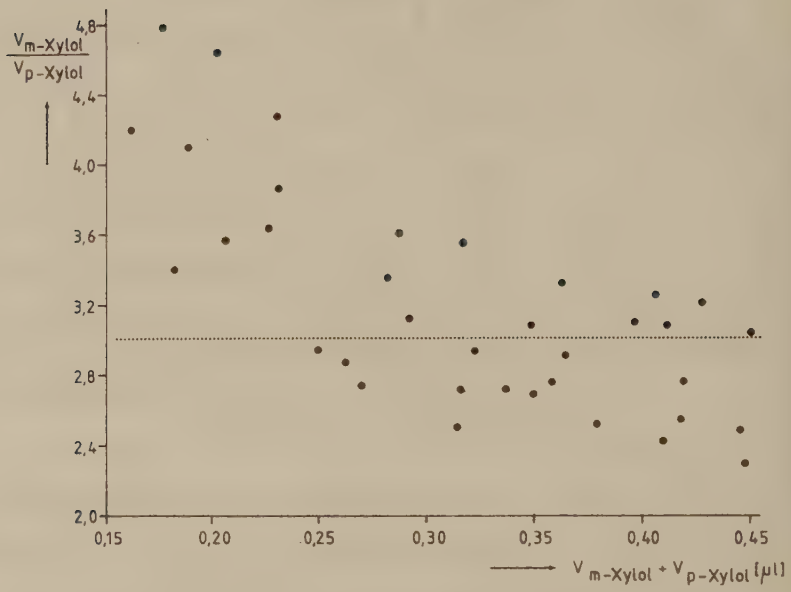

Abb. 6.18 Abhängigkeit des gefundenen Volumenverhältnisses $q = V_m/V_p$ vom Dosiervolumen, Lösung 1 (q = 3,00)

bung des Volumenverhältnisses zwischen m-Xylol und p-Xylol zugunsten des m-Xylols.

Ein weiterer Grund für die Abweichungen bei kleinen Dosiervolumina ist in der Art der Eichung der Bibliotheksspektren zu finden. Das Gerätesystem ist so eingestellt, daß der Lösungsmittelfluß im Moment der höchsten Konzentration der zu messenden Substanz in der UV-Küvette gestoppt wird. Das bedeutet für die Zweikomponentenanalyse, daß die Retentionszeiten beider Komponenten exakt übereinstimmen. Dieses kann für gleiche Mengen der einzelnen Komponenten m-Xylol und

p-Xylol erreicht werden. Für kleine Mengen einer Substanz wird jedoch eine geringe Verschiebung des Peakmaximums um ca. 2s beobachtet. So ist eine genaue Überlagerung der Peakmaxima bei Analysen von Lösungen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an m-Xylol und p-Xylol nicht mehr gewährleistet, obwohl eine Änderung der Signalform weder für FID noch für den UV-Detektor beobachtet wurde.

Da der Zeitpunkt des Anhaltens des Lösungsmittelstromes durch das Maximum der Hauptkomponenten bestimmt wird, ist die maximale Konzentration der Zweitkomponenten in der Küvette schon überschritten, und es wird eine zu geringe Menge für diese Komponente gefunden. Dadurch wird das Volumenverhältnis wiederum zugunsten der Hauptkomponenten beeinflußt.

Zur Lösung dieses Problems kann einmal eine Eichung der Bibliotheksspektren mit Zweikomponenten-Eichlösungen erfolgen. Andererseits kann auch eine Erhöhung des Dosiervolumens eine Verbesserung der Ergebnisse bringen, wie in Abb. 6.18 gezeigt wird. Bei der Erhöhung des Dosiervolumens muß darauf geachtet werden, daß der geeichte Meßbereich des UV-Detektors nicht überschritten wird.

Für die folgenden Analysen wurde versucht, die Richtigkeit der Ergebnisse durch Eichung der Bibliotheksspektren mit der hergestellten Lösung 1 des Zweikomponentensystems m-Xylol/p-Xylol zu verbessern. Dazu wurden mit Hilfe der Mittelwerte aus 15 Messungen die Bibliotheksspektren auf die speziellen Bedingungen dieser Zweikomponentenanalyse abgestimmt. Tab. 6.14 zeigt die gemessenen Werte vor (a) und nach der Neueichung (b).

	m-Xylol (μl)			p-Xylol (μl)		
	V_s	V_i	S_i	V_s	V_i	S_i
a) Meßreihe	0,300	0,330	0,017	0,100	0,088	0,009
b) Neueichung	0,300	0,300	0,015	0,100	0,100	0,009
	Volumenverhältnis q					
	q_s		q_i		S_q	
a) Meßreihe	3,00		3,39		0,43	
b) Neueichung	3,00		3,02		0,38	

Tab. 6.14 Sollwerte s und Istwerte i bei der Eichung der Bibliotheksspektren mit Zweikomponentengemisch, Eichlösung 1 (q = 3,00), Dosiervolumen 1,5 μl

Mit den gefundenen Istwerten wurden die Bibliotheksspektren von m-Xylol und p-Xylol neu geeicht und anschließend fünf Mischungen mit verschiedenen Volumenverhältnissen an m-Xylol und p-Xylol analysiert. Die Mittelwerte $\overline{m}_i$ aus jeweils fünf Messungen sowie die Abweichungen Δm_{is} vom Sollwert m_s wurden berechnet.

Die Werte in Tab. 6.15 zeigen, daß Lösungen mit gleichem Volumenverhältnis wie die Eichlösung gute Ergebnisse bei der Zweikomponentenanalyse erbringen. Mit steigendem p-Xylolgehalt der Analysenlösungen erhöht sich jedoch die Soll-Istwert-Abweichung Δm_{is} bei gleichbleibender Standardabweichung S der Meßwerte. Dabei ergeben sich für das p-Xylol positive Abweichungen, d.h. es werden zu hohe Werte gefunden. Analog dazu sind für das m-Xylol bei negativer Abweichung vom Sollwert die Analysenwerte zu klein. Das deckt sich mit den Beobach-

	Volumenverhältnis q V_m/V_p				
	0,33	0,66	1,00	1,50	3,00
m-Xylol					
$\bar{m}_i$ (mg)	0,061	0,176	0,227	0,257	0,271
S (mg)	0,009	0,011	0,026	0,018	0,021
m_s (mg)	0,087	0,173	0,260	0,260	0,260
Δm_{is} (mg)	-0,026	0,003	-0,033	-0,003	0,011
p-Xylol					
$\bar{m}_i$ (mg)	0,343	0,310	0,284	0,190	0,102
S (mg)	0,018	0,017	0,017	0,004	0,018
m_s (mg)	0,260	0,260	0,260	0,173	0,087
Δm_{is} (mg)	0,083	0,050	0,024	0,017	0,015

Tab. 6.15 Zweikomponentenanalyse m-Xylol/p-Xylol mit verschiedenen Volumenverhältnissen nach Eichung des Meßverfahrens mit Lösung 1 (q = 3,00)

tungen, daß für geringe Dosiermengen das Volumenverhältnis der beiden Komponenten zugunsten der im Überschuß vorhandenen Komponente verschoben wird (vgl. Abb. 6.18). Der Grund dafür wird in der geringen Signifikanz der im Unterschuß vorliegenden Komponente gesehen, die zu einer scheinbaren Erhöhung der Erstkomponenten führt. So muß bei der Analyse unbekannter Proben die spezielle Eichung für mögliche Zweikomponentensysteme auf den jeweiligen Bereich ausgerichtet werden. Dazu muß der zu erwartende Gehalt vorher größenordnungsmäßig bekannt sein oder durch Probenanalysen anhand bestehender Eichung abgeschätzt werden. Dabei wirkt sich jedoch die hohe Standard-

abweichung der Einzelmessungen erschwerend aus.

Die qualitative Zuordnung der Komponenten erfolgte bei allen Messungen fehlerfrei. Die Auswahl erfolgte dabei jeweils aus vier möglichen Spektren innerhalb des vorgegebenen Retentionszeitfensters von $t_r \pm 10$ s um die gemessene Retentionszeit für den m/p-Xylol-Peak. Die Voraussetzung, daß bei der Korrelation des Summenspektrums mit den möglichen Bibliotheksspektren eine der beiden Komponenten als best-fit erkannt wird, wurde erfüllt. Bei dem Volumenverhältnis von 3:1 des Gemisches m-Xylol/p-Xylol war das das m-Xylol, bei allen anderen Mischungen das p-Xylol. Das berechnete Bestimmtheitsmaß r^2 als Gütezahl für die Übereinstimmung der Spektren ist in Tab. 6.16 für zwei Lösungen aufgeführt. Der für das Summenspektrum berechnete Wert für r^2 beschreibt die Übereinstimmung mit dem ermittelten best-fit-Spektrum. Die Spektren der Einzelkomponenten werden durch ein spezielles Softwareprogramm von dem Rechner bestimmt und dann erneut mit den Bibliotheksspektren korreliert.

Volumenverhältnis q V_m/V_p	Bestimmtheitsmaß r^2		
	Summenspektrum	m-Xylol	p-Xylol
3,00	0,987	0,999	0,997
S	0,002	0,0001	0,001
0,33	0,992	0,988	0,999
S	0,002	0,002	0,0001

Tab. 6.16 Bestimmtheitsmaß r^2 für die Zweikomponentenanalyse m/p-Xylol; Standardabweichung S aus jeweils 15 Messungen mit 1,5 µl Dosiervolumen

Die Komponenten bei dieser Zweikomponentenanalyse werden mit ausreichend hoher Signifikanz zugeordnet. Bei der im Unterschuß vorliegenden Komponente zeigt sich jeweils ein größerer Streubereich, hervorgerufen durch Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Einzelspektren im Bereich steiler Absorptionsbanden, wie sie das p-Xylol zeigt. Sie wirken sich besonders auf das meist nicht so ausgeprägte Spektrum der Zweitkomponenten aus (vgl. Abb. 6.14 a/b).

6.3.6.3 Analyse von Vielkomponentengemischen

Die Verwendbarkeit des vorliegenden Meßsystems für den routinemäßigen Einsatz bei der Analyse von aromatischen Verbindungen wurde anhand von Vielkomponentengemischen überprüft. Dazu wurden Programme erstellt, die anschließend an die gaschromatographische Trennung durch Auswertung der parallel aufgenommenen Spektren ein detailliertes Analysenprotokoll ausgeben. In diesem Protokoll werden den gaschromatographischen Peaks die Ergebnisse der UV-spektroskopischen Analyse zugeordnet. Die Angaben bestehen aus Retentionszeit des GC-Peaks, Namen der zugehörigen Substanz, sowie der gefundenen Menge in µl und mg. Das Bestimmtheitsmaß r^2 wird zur Überprüfung der erreichten Übereinstimmung der Spektren ebenfalls mit ausgedruckt. Die Möglichkeit der Überlagerung von aromatichen Substanzen wird durch die Anzahl der in der Bibliothek gefundenen Substanzspektren vermerkt. Durch nachträgliches Aufrufen des Programmes zur Zweikomponentenanalyse werden für diese Spek-

tren die Zweikomponentenanalyse durchgeführt.

Für rein aliphatische Komponenten in dem untersuchten Gemisch, oder für den Fall, daß in der Bibliothek für die festgestellte Retentionszeit kein Spektrum zur Verfügung steht, ist ein entsprechender Hinweis im Analysenprotokoll vorhanden.

a) Synthetisches Gemisch

Als Analysenlösung wurde ein Gemisch aus aliphatischen und aromatischen Verbindungen hergestellt. Als aliphatische Komponenten wurden n-Hexan, Cyclohexan und n-Oktan verwendet, die aromatischen Anteile bestanden aus Benzol, Toluol, m-Xylol und p-Xylol. Die Komponenten wurden in gleichen Volumenanteilen gemischt, wobei die ungetrennten aromatischen Verbindungen m-Xylol und p-Xylol (Verhältnis 1:1) als eine Komponente betrachtet wurden.

Vor Beginn der Analyse wurden die Bibliotheksspektren mit Eichlösungen der einzelnen Verbindungen geeicht. Für das Paar m/p-Xylol wurde eine Eichlösung mit dem Volumenverhältnis 1:1 benutzt, um hiermit die herrschenden speziellen Bedingungen bei der Analyse zu berücksichtigen.

Die Analysen wurden jeweils dreimal mit zwei verschiedenen Dosiervolumina durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.17 aufgeführt.

Für das höhere Dosiervolumen von 2,5 μl lag die maximale Extinktion für das Summenspektrum von m/p-Xylol außerhalb des geeichten Bereichs bis E = 1 des Detektors. Diese Abweichung von der Linearität zeigt sich durch den Fehler bei der quan-

Dosiervol.	V_i (μl)				
	Benzol	Toluol	m-Xylol	p-Xylol	Aliphaten
	0,408	0,416	0,255	0,167	1,254
2,5 μl	0,392	0,394	0,253	0,177	1,284
	0,397	0,425	0,235	0,167	1,276
Mittelwert $\overline{V}_i$	0,399	0,412	0,248	0,170	1,271
Sollwert V_s	0,417	0,417	0,208	0,208	1,250
Differenz	-0,018	-0,005	0,040	-0,038	0,021
	0,269	0,267	0,146	0,134	0,784
1,6 μl	0,266	0,285	0,144	0,144	0,761
	0,254	0,275	0,144	0,136	0,790
Mittelwert $\overline{V}_i$	0,263	0,267	0,146	0,134	0,784
Sollwert V_s	0,267	0,267	0,145	0,138	0,778
Differenz	-0,004	0,009	0,012	0,003	-0,022

Tab. 6.17 Istwerte V_i der Mehrkomponentenanalyse eines synthetischen Gemisches (je 3 Analysen 2,5 und 1,6μl) sowie Mittelwerte, Sollwerte und Differenzen $\overline{V}_i - V_s$

titativen Bestimmung der beiden Komponenten. Diese Fehlerquelle wird durch Verringerung des Dosiervolumens auf 1,6 μl beseitigt. Die Soll-Ist-Abweichung der gefundenen Volumina der Einzelkomponenten bewegt sich außer für die oben genannte Ausnahme im Rahmen der Eichgenauigkeit.

Der Volumenanteil an aliphatischen Verbindungen ergibt sich aus der Differenz von Gesamtvolumen der aromatischen Verbindungen und Gesamtdosiervolumen.

Das für die Gruppenanalyse von Aliphaten und Aromaten vorgegebene Volumenverhältnis von 1:1 wird in beiden Meßreihen mit 1,03:1 bzw. 0,95:1 gut wiedergefunden.

b) Analyse eines Super-Benzins im Vergleich zur Kapillar-Gaschromatographie

Das Leistungsvermögen des entwickelten Meßsystems wurde anhand eines komplexen Aliphaten/Aromaten-Gemisches untersucht. Die Ergebnisse der Analyse der einzelnen aromatischen Verbindungen sowie das Ergebnis der Gruppenanalyse für aliphatische und aromatische Verbindungen wurde durch vergleichende kapillargaschromatographische Untersuchungen des Gemisches überprüft. Als Beispiel eines realen Aliphaten/Aromaten-Gemisches wurde ein Super-Benzin verwendet; Super-Benzin besitzt zur Erhöhung der Klopffestigkeit einen hohen Anteil an aromatischen Verbindungen.

Die Zuordnung der aromatischen Komponenten zu den entsprechenden Peaks im Kapillarchromatogramm erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten eines Aromaten-Testgemisches. Das Testgemisch bestand aus 13 einfachen Benzolderivaten und wurde unter gleichen gaschromatographischen Bedingungen analysiert. Auf der verwendeten Squalansäule werden die Verbindungen in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte K_p aufgetrennt. So können sie gemäß der in Tab. 6.18 aufgeführten Reihenfolge anhand ihres Auftretens in dem Chromatogramm zugeordnet werden. In Abb. 6.19 ist diese Zuordnung auf graphischem Wege dargestellt.

Durch Retentionszeitvergleich werden so von den 50 Peaks des Kapillarchromatogramms 13 eindeutig aromatischen Verbindungen zugeordnet. Sie ergeben zusammen einen Flächenanteil von 59 %. Weitere zehn Peaks mit geringen Flächenanteilen im aromati-

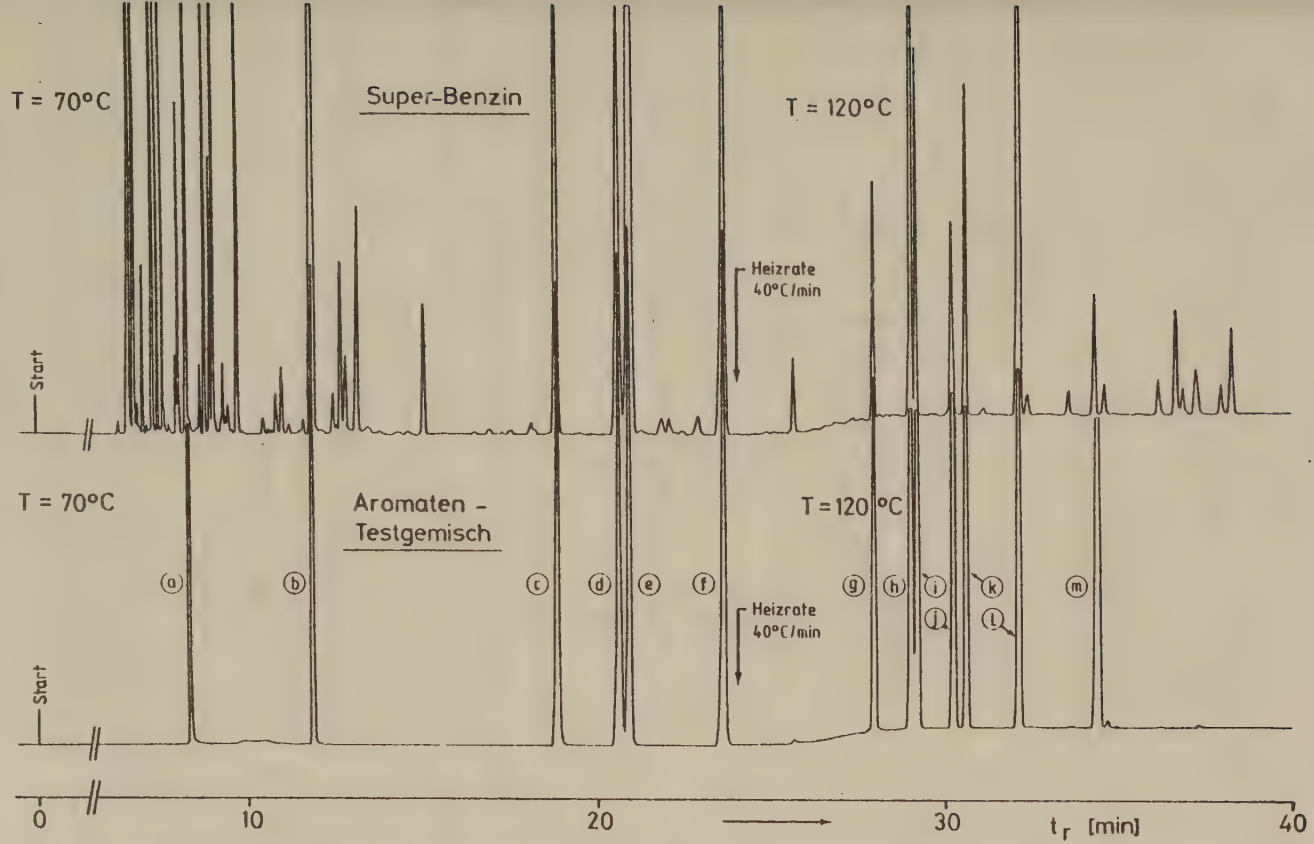

Abb. 6.19 Kapillarchromatographische Analyse eines Super-Benzins und eines Aromaten-Testgemisches; 65 m Glaskapillarsäule, belegt mit Squalan, 23 min isotherm, Aufheizen auf 120° C/40° C/min

Peak	Substanz	K_p (°C)	t_r^{Sq} (min)	t_r^{SE} (min)
a	Benzol	80,1	8,50	1,35
b	Methylbenzol	110,6	12,10	2,25
c	Ethylbenzol	136,2	13,25	3,11
d	1,4-Dimethylbenzol	138,4	21,04	3,10
e	1,3-Dimethylbenzol	139,1	21,38	3,10
f	1,2-Dimethylbenzol	144,4	24,12	3,27
g	n-Propylbenzol	159,2	28,33	3,69
h	1-Methyl-3-ethylbenzol	161,4	29,42	3,67
i	1-Methyl-4-ethylbenzol	162,0	29,59	3,68
j	1,3,5-Trimethylbenzol	164,7	30,66	3,71
k	1-Methyl-2-ethylbenzol	165,2	31,05	3,78
l	1,2,4-Trimethylbenzol	169,4	32,60	3,87
m	1,2,3-Trimethylbenzol	176,1	34,87	4,12

Tab. 6.18 Bestandteile des Aromatentestgemisches mit den Siedepunkten K_p und den Retentionszeiten t_r auf der Kapillarsäule (Squalan) und der analytischen Säule (SE 52)

schen Bereich wurden nicht zugeordnet. Ihr Gesamtanteil beträgt 8,6 %. Für die aliphatischen Verbindungen verbleibt somit ein Anteil von 32,4 %. Auf diese Werte der Gruppenanalyse wird noch später einmal eingegangen.

Von den 13 identifizierten aromatischen Verbindungen wurden Reinsubstanzspektren aufgenommen und in der Spektrenbibliothek abgespeichert (s. Kap. 6.3.1.2).

Die Anzahl von 50 im Kapillarchromatogramm erkennbaren Peaks reduziert sich bei der Analyse des Benzins auf der in der Meßkombination verwendeten analytischen Säule auf 15 Peaks. Dabei sind einige Verbindungen nur als Schultern zu erkennen.

Peakverbreiterung deutet auf Überlagerung von Substanzen hin. Welche Substanzen dabei überlagern, ist aus der Retentionszeitliste in Tab. 6.18 zu entnehmen. Im automatischen Meßbetrieb konnten neun Peaks des Chromatogramms erfaßt werden. Sie sind in Abb. 6.20 fortlaufend durchnumeriert.

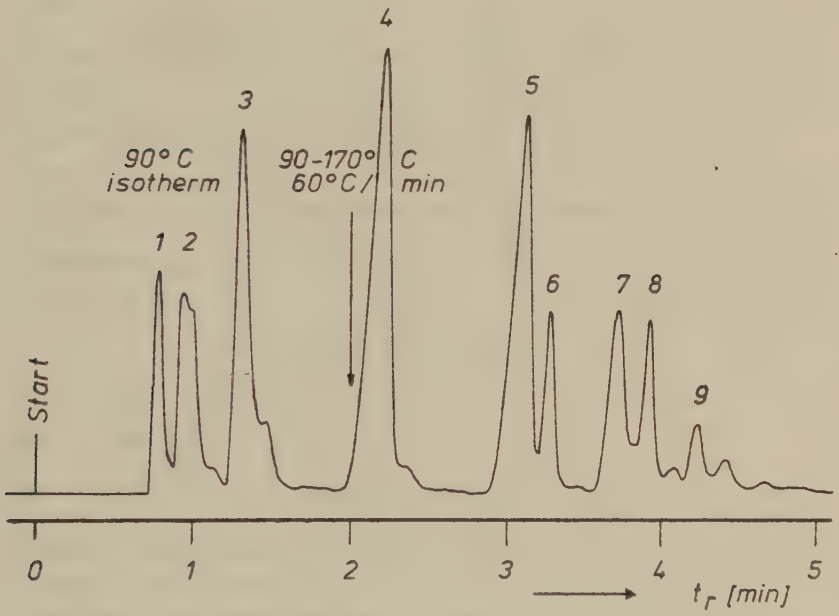

Abb. 6.20 Chromatogramm des Super-Benzins auf der analytischen Säule des GC/UV-Meßsystems, Säule 2,5 m SE 52 auf Chromosorb A, 2 min isotherm 90° C, 90 - 170° C temperaturprogrammiert mit 60° C/min, Dosiervolumen 3,5 µl

Der zeitliche Bedarf für ein Chromatogramm verringert sich dabei von ca. 40 min für das Kapillarchromatogramm auf 5 min

für Chromatogramm und automatische Spektrenaufnahme im gekoppelten GC/UV-Meßbetrieb. Wegen der Scandauer von 10 s pro Spektrum (plus 10 s für den Motorrücklauf) können jedoch nicht alle neun Peaks des Chromatogramms in einem Durchlauf erfaßt werden. Durch manuelles Setzen eines Offsets für die Peakerkennung und Spektrenaufnahme kann durch geeignete Kombination bei mehrmaligem Einspritzen die Erfassung aller Peaks des Chromatogramms erreicht werden. Die verschiedenen Möglichkeiten der Peakerfassung sind in Tab. 6.19 aufgezeigt.

Peak-Nr.	erfaßte Peaks					Substanz
1	x		x	x		aliphatisch
2		x			x	aliphatisch
3	x		x	x		a
4	x	x	x	x	x	b
5	x		x			c,d,e
6		x		x	x	e,f
7	x					g,h,i,j
8		x				k,l
9			x	x	x	m

Tab. 6.19 Möglichkeiten der Peakerfassung mit Spektrenaufnahme pro Chromatogrammlauf (Identifizierung der Substanzen s. Tab. 6.18)

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß mindestens drei Einspritzungen notwendig sind, um alle neun Peaks des Benzins im Chromatogramm zu erfassen.

Die Ergebnisse der qualitativen Analyse sind in der rechten Spalte aufgeführt. Dabei ist zu bemerken, daß für die Peaks

5 und 7 mehr als zwei Substanzen als Ergebnis der Zweikomponentenanalyse gefunden wurden. Dieses wurde durch mehrfache Anwendung der Zweikomponentenanalyse als Näherung einer Mehrkomponentenanalyse erreicht. Dazu wurde das aufgenommene Summenspektrum für den jeweiligen Peak einer Zweikomponentenanalyse unterworfen. Von dem Summenspektrum wurde das Spektrum der Hauptkomponenten subtrahiert und das verbleibende Restspektrum erneut der Zweikomponentenanalyse unterworfen. Dieser Vorgang muß möglicherweise mehrmals wiederholt werden, bis das Restspektrum nur noch einer einzelnen Komponente zugeordnet werden kann. Diese Näherungsmethode liefert für die qualitative Analyse befriedigende Ergebnisse. Schwierigkeiten traten nur bei Peak 7 auf, bei dem vier Substanzen mit geringem Anteil am Gesamtvolumen überlagerten. Hierbei konnte das 1,3,5-Trimethylbenzol nicht in allen Fällen rechnerisch separiert werden.

Für die quantitative Analyse bedeutet das, daß die Fläche einer solchen nicht erkannten Substanz einer anderen, an gleicher Stelle auftretenden Substanz zugeschlagen wird. Dadurch wird bei der Analyse für die Einzelkomponente ein zu hoher Wert gefunden, für die summarische Gruppenanalyse der aromatischen Verbindungen führt dieses dann jedoch zu einem richtigen Ergebnis.

Eine zusätzliche Fehlerquelle bei der quantitativen Analyse ist die Tatsache, daß die Ergebnisse nicht innerhalb eines Chromatogrammlaufs ermittelt werden können. Die Ungenauigkeiten bei der mehrfachen Dosierung des gleichen Volumens

lassen einen Vergleich der einzelnen Einspritzungen nur zu, wenn durch einen inneren Standard die Kontrolle des dosierten Volumens möglich ist. Diese Funktion des inneren Standards kann für das Chromatogramm des Super-Benzins das Toluol (Peak 4, Substanz b) übernehmen. Wie aus Tab. 6.19 zu entnehmen ist, ist dieser Peak in allen möglichen Kombinationen der Peakerfassung mitenthalten. So kann die Dosiergenauigkeit anhand dieses Peaks kontrolliert und das Ergebnis der quantitativen Analyse gegebenenfalls korrigiert werden.

Die Ergebnisse der Einzelkomponenten- und der Gruppenanalyse zeigt Tab. 6.20. Hier werden die Analysenwerte von Kapillargaschromatographie und GC/UV-Kopplung gegenübergestellt. Die kapillarchromatographischen Werte wurden durch zwei Einspritzungen von je 0,2 µl unter den in Abb. 6.19 angegebenen Bedingungen ermittelt. Im gekoppelten Betrieb von GC und UV-Spektrometer wurden zwölf Messungen mit jeweils 3,5 µl unter den im Anhang beschriebenen Standardmeßbedingungen durchgeführt.

Die Betrachtung der Einzelergebnisse zeigt, daß trotz der verwendeten Näherungsmethode für mehrfach überlagerte Substanzen gute Übereinstimmung der Analysenwerte erreicht wird. Ausnahmen bilden hierbei das 3-Ethyltoluol, das 2-Ethyltoluol und das 1,2,3-Trimethylbenzol. Dem 3-Ethyltoluol wird das Mesitylen flächenmäßig zugeschlagen, das in dem aus vier Substanzen bestehenden Summenspektrum für Peak 7 des Chromatogramms mit der Näherungsmethode nicht sicher erkannt werden konnte. In gleicher Weise führt die Überlagerung des 2-Ethyltoluols

Peak-Nr. (GC/UV)	Substanz	Vol. %	
		Kapillar-GC	GC/UV-Kopplung
3	Benzol	5,93	6,48
4	Methylbenzol	17,16	15,20
	Ethylbenzol	3,57	3,69
5	1,4-Dimethylbenzol	3,61	2,86
	1,3-Dimethylbenzol	8,73	8,14
6	1,2-Dimethylbenzol	4,69	4,69
	n-Propylbenzol	1,41	1,86
7	3-Ethyltoluol (+1,3,5-Trimethylbenzol)	3,94	7,88
	4-Ethyltoluol	1,05	1,77
-	1,3,5-Trimethylbenzol	1,65	--
8	2-Ethyltoluol	1,13	4,51
	1,2,4-Trimethylbenzol	4,85	3,86
9	1,2,3-Trimethylbenzol	1,24	4,77
	Summe	59,00	65,70
	nicht identif. Aromaten	8,60	≈1,00
	Anteil Aromaten	67,60	66,70
	Anteil Aliphaten	32,40	33,30

Tab. 6.20 Ergebnisse der quantitativen Analyse im Vergleich zur Kapillargaschromatographie und Ergebnisse der Gruppenanalyse

und des 1,2,3-Trimethylbenzols im hinteren Bereich des Chromatogramms durch aromatische Substanzen, die nicht in die Spektrenbibliothek übernommen wurden, zur Erhöhung der in dem jeweiligen Retentionszeitbereich identifizierbaren Substanzen. Die zehn Peaks im Kapillarchromatogramm waren mit einem durchschnittlichen Anteil von weniger als 1 Vol% (Gesamtanteil

8,6 Vol%) für eine UV-spektroskopische Identifizierung nicht geeignet. Sie werden aufgrund der schlechteren Trennleistung der analytischen Säule zusammengefaßt und können so im Falle von Überlagerung zu erheblichen Fehlern bei der Spektrenauswertung führen.

Dieser Nachteil bei der quantitativen Bestimmung von Einzelkomponenten erweist sich bei der Gruppenanalyse als vorteilhaft. Durch die Erfassung dieser nicht in der Spektrenbibliothek vorhandenen Substanzen zusammen mit identifizierbaren Substanzspektren liegt das Ergebnis der Gruppenanalyse für beide Analysenmethoden in vergleichbarer Größenordnung.

Werden die kleinen Peaks, die im Chromatogramm um Peak 9 herum sichtbar sind (Abb. 6.20) und die von der automatischen Peakerkennung nicht erfaßt werden konnten, mit in die Rechnung einbezogen, beträgt die Differenz zwischen den Analysenwerten von Kapillarchromatographie und UV-spektroskopischer Erfassung nur 0,9 Vol%.

Der Verzicht an Trennleistung auf der analytischen Säule der GC/UV-Meßkombination erbringt einen erheblichen Zeitgewinn. Für die Analyse des Benzins auf der Kapillarsäule werden etwa 40 min benötigt. Eine Analyse auf der analytischen Säule ist - einschließlich Spektrenaufnahme, Auswertung und Abkühlung des GC-Ofens auf Anfangstemperatur - in 6 min beendigt. In der Zeit, die für eine Kapillarchromatogramm des Benzins benötigt wird, können also sechs bis sieben Analyeen mit UV-spektroskopischer Detektion durchgeführt werden. Das führt zu höherer statistischer Sicherheit und größerer Aussagekraft der Analysenergebnisse.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein UV-spektroskopisches online-Detektionssystem für die gaschromatographische Analyse aromatischer Verbindungen erstellt.

Die Verbindung zwischen Gaschromatograph und UV-Spektrometer wurde durch spezielle Kopplungselemente hergestellt. Ein einfaches Lösungsmittelfördersystem transportiert die auf der gaschromatographischen Trennsäule aufgetrennten Substanzen, die in den Kopplungselementen aufgefangen werden, zur Durchflußküvette des Spektrometers.

Durch einen angeschlossenen Digitalrechner wurde die Gerätekombination zu einer halbautomatischen Meßanordnung erweitert. Die Möglichkeit der Spektrenaufnahme bei angehaltenem Lösungsmittelfluß wurde geschaffen.

Die analogen Meßsignale wurden von einem 4-Kanal-Analog/Digital-Interface für die Speicherung durch den Rechner umgewandelt.

Für die Aufnahme und Auswertung der registrierten Chromatogramme und Spektren wurde eine umfangreiche Software geschrieben.

In zahlreichen Meßserien wurden die Kopplungselemente und die erstellte Analysenmethode getestet.

1. Die technische Konzeption der Kopplungselemente erwies sich als störunanfällig und zuverlässig im Dauerbetrieb. Das einfache Druckfördersystem lieferte konstante Lösungsmitteldurchflußraten. Die optimierten Standardmeßparameter

konnten von Meßreihe zu Meßreihe gut reproduziert werden. Bei Eintritt des Trägergases in das Lösungsmittel wurde eine reproduzierbare Aufteilung in Lösungsmittel- und Gassegmente erreicht.

Die Abtrennung des Trägergases von dem Lösungsmittel erfolgte vor der Messung des UV-Signals in der Küvette. Durch ein spezielles Niveaugefäß auf der Küvette wurde diese Trennung kontrolliert und reproduzierbar ausgeführt.

Das Magnetventil zur Unterbrechung des Lösungsmittelflusses bei Spektrenaufnahme wurde vom Rechner gesteuert. Probleme bei Wiedereinsetzen des Lösungsmittelflusses nach Öffnen des Magnetventils traten nicht auf.

2. Ein Teil des Trägergases wurde am Ende der Trennsäule im Gaschromatographen durch ein Kapillar-T-Stück zum FID abgeleitet, um das Gesamttrennergebnis zu kontrollieren. Die Konstanz dieses fest vorgegebenen Teilerverhältnisses sowie die Konstanz des Übertragungsverhaltens der Substanzen in das vorbeifließende Lösungsmittel wurde durch Messungen bestätigt. Ein programmierbarer Analogrechner diente zur Auswertung der bei kontinuierlichem Lösungsmittelfluß von FID und UV-Detektor aufgenommenen Chromatogramme, wobei beide Signale gleichzeitig verarbeitet wurden.

Mit dieser Methode konnten nur vollständig getrennte Substanzen quantitativ analysiert werden. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Peakflächen lag bei 1,4 % relativer Standardabweichung für FID- und UV-Signal.

Das Verhältnis der Peakflächen von FID- und UV-Signalen

als Maßzahl für das Teilerverhältnis konnte mit einer relativen Standardabweichung von 0,75 % bei 50 Messungen mit gleichbleibendem Dosiervolumen reproduziert werden.

Die Linearität des UV-Detektors wurde bei Variation des Dosiervolumens überprüft. Bei Einhaltung des Meßbereiches bis zu einer maximalen Extinktion von E = 1 zeigte der UV-Detektor mit einem Bestimmtheitsmaß r^2 = 0,9926 für die Eichgeraden gute Linearität. Das Peakflächenverhältnis wurde dabei über den gesamten Bereich gemittelt mit einer relativen Standardabweichung von 1,85 % gemessen.

Die Einhaltung des linearen Bereiches ist durch geeignete Wahl des Dosiervolumens oder der Registrierwellenlänge gewährleistet.

Bei paralleler Registrierung der Chromatogramme von FID und UV-Detektor lassen sich auch qualitative Aussagen über die Zusammensetzung des Analysengemisches treffen. Für aromatische Substanzen werden bei richtiger Wahl der Wellenlänge mit beiden Detektoren Signale aufgezeichnet. Zusammen mit dem Ergebnis der quantitativen Analyse läßt sich so eine Gruppenanalyse für aliphatische und aromatische Anteile des Gemisches durchführen.

Die qualitative Zuordnung aromatischer Substanzen bleibt auch bei unvollständiger gaschromatographischer Auftrennung möglich.

3. Durch den Anschluß an einen Digitalrechner wurde der Analysenablauf durch die Möglichkeit der Steuerung des Wellenlängenmotors weitgenend automatisiert. Die aufgenomme-

nen Chromatogramme und Spektren konnten permanent gespeichert werden.

Die Spektren wurden bei angehaltenem Lösungsmittelfluß bei maximaler Konzentration der Substanzen in der UV-Küvette aufgenommen. Die Scandauer betrug dabei zehn Sekunden für ein Spektrum zwischen 250 und 280 nm bei einer Auflösung von durchschnittlich 0,25 nm.

Über den Spektrenvergleich mit insgesamt 13 Reinsubstanzspektren in einer Spektrenbibliothek wurde exemplarisch die qualitative und quantitative Analyse durchgeführt. Dabei wurde eine exakte Identifizierung der in einem Gemisch vorhandenen einfachen aromatischen Substanzen erreicht.

Die quantitative Analyse erfolgte nach dem Bouguer-Lambert-Beerschen-Gesetz mit Hilfe der Flächen unter den Extinktionsspektren.

Die Reproduzierbarkeit der quantitativen Analysenwerte und die Linearität des UV-Detektors sind mit den Werten der Auswertung über die Peakflächen bei Chromatogrammaufnahme vergleichbar.

Mit dem so aufgebauten Meßsystem wurden einfache, vollständig getrennte, sowie komplexe, unvollständig getrennte Gemische analysiert.

Bei der Überlagerung von Substanzen wurden zwei Fälle unterschieden:

a) Überlagerte aliphatische und aromatische Verbindungen

können bei Verwendung des UV-Detektors wie getrennte Substanzen behandelt werden.

b) Die Analyse zweier überlagerter aromatischer Substanzen wurde aus dem Summenspektrum durch ein Programm für die Zweikomponentenanalyse mit Hilfe der Ausgleichsrechnung durchgeführt.

Bei der Zweikomponentenanalyse zweier überlagerter aromatischer Substanzen lag die Genauigkeit der quantitativen Analyse je nach Anteil der Komponenten zwischen 5 und 10 % relativer Standardabweichung. Durch Eichung mit Zweikomponentengemischen ähnlicher volumenmäßiger Zusammensetzung konnte die Genauigkeit geringfügig verbessert werden. Die Richtigkeit der Analysen wurde durch die exakte Eichung der mengenmäßig kalibrierten Bibliotheksspektren bestimmt. Die Sollwertabweichungen liegen zwischen 2 und 5 %.

4. Es wurde eine Analyse der aromatischen Anteile eines Super-Benzins im Vergleich zur kapillargaschromatographischen Analyse durchgeführt.

Die Analyse auf der bei der GC-UV-Meßkombination verwendeten analytischen Trennsäule dauert etwa 5 Minuten gegenüber einem Zeitbedarf von 40 Minuten auf der Kapillarsäule.

Dem geringen Zeitbedarf steht eine wesentlich verringerte Trennleistung gegenüber, die zur Überlagerung vieler Komponenten des Benzins führen. Im Falle, daß mehr als zwei aromatische Komponenten überlagern, wurden die Einzelkomponenten aus dem Summenspektrum durch mehrfache Anwendung der Zweikomponentenanalyse errechnet. Dieses Näherungsver-

führen führt dann zu fehlerhaften Ergebnissen, wenn nicht alle Komponenten in dem Summenspektrum erkannt werden können. Die Anteile dieser nicht erkannten Komponenten werden durch Erhöhung der Extinktion anderen, identifizierten Komponenten zugeschlagen, so daß die summarische Erfassung der aromatischen Komponenten des Benzins in der Gruppenanalyse dennoch zu einem richtigen Ergebnis führt.

Die Abweichung im Ergebnis der Gruppenanalyse von Kapillargaschromatographie und UV-spektroskopischer Analyse betrug absolut 0,9 Vol%. Der aliphatische Anteil in dem Benzin wird als Differenz zwischen aromatischem Anteil und Gesamtvolumen bestimmt.

8 Literaturverzeichnis

(1) W. Brügel
Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 4. Auflage
Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1969

(2) A. Junker
Dissertation, Bochum 1972

(3) F. Klukas
Dissertation, Bochum 1978

(4) H. Staat
Dissertation, Bochum 1975

(5) R. Ryhage
Anal. Chem. 36, 759 (1964)

(6) D. R. Black, R. A. Flath, R. Teranishi
J. Chromatog. Sci. 7 284 (1969)

(7) J. T. Watson, K. Bieman
Anal. Chem. 37, 844 (1965)

(8) D. A. Leathard, B. C. Shurlock
Idenfification Techniques in Gas Chromatographie
S. 255 ff, Wiley Interscience, New York 1970

(9) B. J. Gudzinowicz, M. J. Gudzinowicz, H. F. Martin
Fundamentals of integrated GC - MS
Marcel Dekker, New York 1976

(10) P. R. Griffith
Appl. Spektrosc. 31, 497 (1977)

(11) H. H. Hausdorff
J. Chromatogr. 134, 131 (1977)

(12) M. J. D. Low, S. K. Freeman
Anal. Chem. 39, 194 (1967)

(13) B. Krakow
Anal. Chem. 41, 815 (1969)

(14) H. Feuerberg, M. Manjok, H. Weigel
Fresenius Z. Anal. Chem. 219, 241 (1966)

(15) M. Beroza
J. Gas Chromatogr. 2, 330 (1964)

(16) H. Bober, K. Bürner
Fresenius Z. Anal. Chem. 238, 1 (1968)

(17) A. M. Bartz, H. D. Ruhl
Anal. Chem. 36, 1892 (1964)

(18) P. A. Wilks, R. A. Brown
Anal. Chem. 36, 1896 (1964)

(19) R. C. Habig et al
Clin. Chem. 15, 1045 (1964)

(20) E. A. Haahti, H. M. Fales
Chem. and Ind. 1961, 507

(21) T. D. Searl et al
Anal. Chem. 42, 954 (1970)

(22) K. Witte, D. Dissinger
Fresenius Z. Anal. Chem. 236, 119 (1968)

(23) D. D. Neiswender
J. Gas Chromatogr. 4, 426 (1966)

(24) R. A. Greinke, J. C. Lewis
Anal. Chem. 47, 2151 (1975)

(25) W. Kaye
Anal. Chem. 34, 287 (1962)

(26) D. F. Freed, L. R. Faulkner
Anal. Chem. 44, 1194 (1972)

(27) D. Betteridge, S. K. Hasaundin
Anal. Chem. 48, 1078 (1976)

(28) R. P. Cooney, J. D. Winefordner
Anal. Chem. 49, 1057 (1977)

(29) M. C. Bowman, M. Beroza
Anal. Chem. 40, 535 (1968)

(30) E. G. Braune
Anal. Chem. 37, 1183 (1965)

(31) K. Witte, O. Dissinger
J. Chromatogr. 28, 413 (1967)

(32) I. A. Fowlis, D. Welti
Analyst 92, 639 (1967)

(33) G. R. Laukien, D. Koch
Auslegeschrift 28 45 961, Deutsches Patentamt 1980

(34) T. Hirschfeld
Anal. Chem. 52, 297 (1980)

(35) E. F. G. Herington
Vapor Phase Chromatograhy, D. M. Desty, ed., p. 5
Butterworth, London 1957

(36) L. Condal-Bosch
Chem. Ed. A 235 (1964)

(37) J. F. Smith
Chem. Ind. (London) 1960,1024

(38) M. B. Evans, J. F. Smith
J. Chromatogr. 6, 293 (1961)

(39) W. J. A. Vanden Heuvel, W. L. Gardiner, E. C. Horning
Anal. Chem. 36, 1550 (1964)

(40) W. J. A. Vanden Heuvel, E. C. Horning
Biochem. Biophys. Acta 64, 416 (1962)

(41) H. Van den Dool, P. D. Kratz
J. Chromatogr. 11, 463 (1963)

(42) E. Kovats
Helv. Chim. Acta 41, 1915 (1958)

(43) D. A. Leathard, B. C. Shurlock
Progress in Gas Chromatography, J. H. Purnell ed.,
S. 26 ff, Interscience Publishers, New York 1968

(44) D. Jentzsch, E. Otte
Detektoren in der Gaschromatographie
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1970

(45) L. S. Ettre, W. H. McFadden
Ancillary Techniques of Gas Chromatography
Wiley Interscience, New York 1969

(46) H. M. Hershenson
Ultraviolet and Visible Absorption Spektra
Academic Press, New York

(47) UV-Atlas organischer Verbindungen
Verlag Chemie, Weinheim

(48) Sadtler Standard Spektra (Ultraviolet)
Heyden, London

(49) J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg
Chem. Engng. Sci. 5, 271 (1956)

(50) A. I. M. Keulemans, A. Kwantes
Vapor Phase Chromatograpy, D. M. Desty ed. S. 15 ff
Butterworth, London 1957

(51) R. Kaiser
Chromatographie in der Gasphase Bd. 1, 42
BI-Hochschultaschenbücher 22, Mannheim 1973

A Anhang

A 1 Die Analogrechnerschaltung

In den beiden folgenden Abbildungen ist die Analogrechnerschaltung dargestellt. Sie besteht aus der Programmschaltung (Abb. A 1a) und der zugehörigen Steuerlogik (Abb. A 1b). Die Programmschaltung bildet für die Signale von FID und UV-Detektor gleichzeitig die Integrale der von den Kompensographen gelieferten Signalspannungen. Sie berechnet weiterhin den Quotienten UV/GC und speichert die Meßwerte bis zum Auftreten neuer Werte in Track-Store-Einheiten (T/S) ab. Die T/S-Einheiten können über ein Tastenfeld angewählt und die Meßwerte auf einem Digitalvoltmeter zur Anzeige gebracht werden. Gleichzeitig werden die Signalverläufe sowie die jeweiligen Integralwerte und der Quotient auf einem Mehrkanalschreiber aufgezeichnet.
Die Peakerkennung erfogt durch Komparatoren (K). Ein vorgegebener Schwellwert wird am Peakanfang überschritten bzw. am Peakende unterschritten. Dieses führt zu einem Umschlag des Komparatorausgangssignals. Um einen schnellen und reproduzierbaren Umschlag zu gewährleisten, wurde der Vergleich des Schwellwertes mit der 10-fach verstärkten Signalspannung durchgeführt.
Durch die Komparatoren werden Schaltrelais und die Steuerlogik bedient. Die Steuerlogik bestimmt den zeitlichen Ablauf des Meßvorganges in der Programmschaltung und zeigt über 9 LED's den jeweiligen Betriebszustand der Schaltung an.

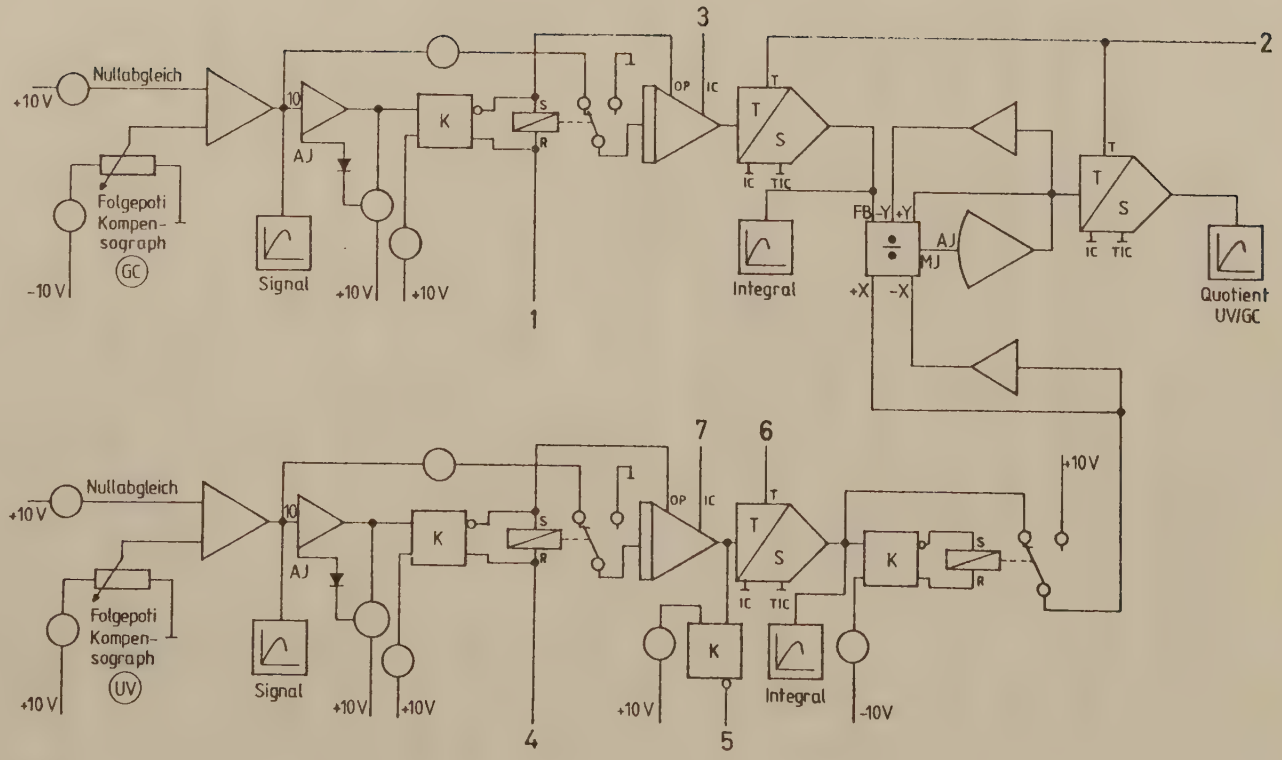

Abb. A 1a Programmschaltung für Analogrechner EAI 380 zur Integration von GC- und UV-Signalen sowie zur Quotientenbildung UV-Integral/GC-Integral

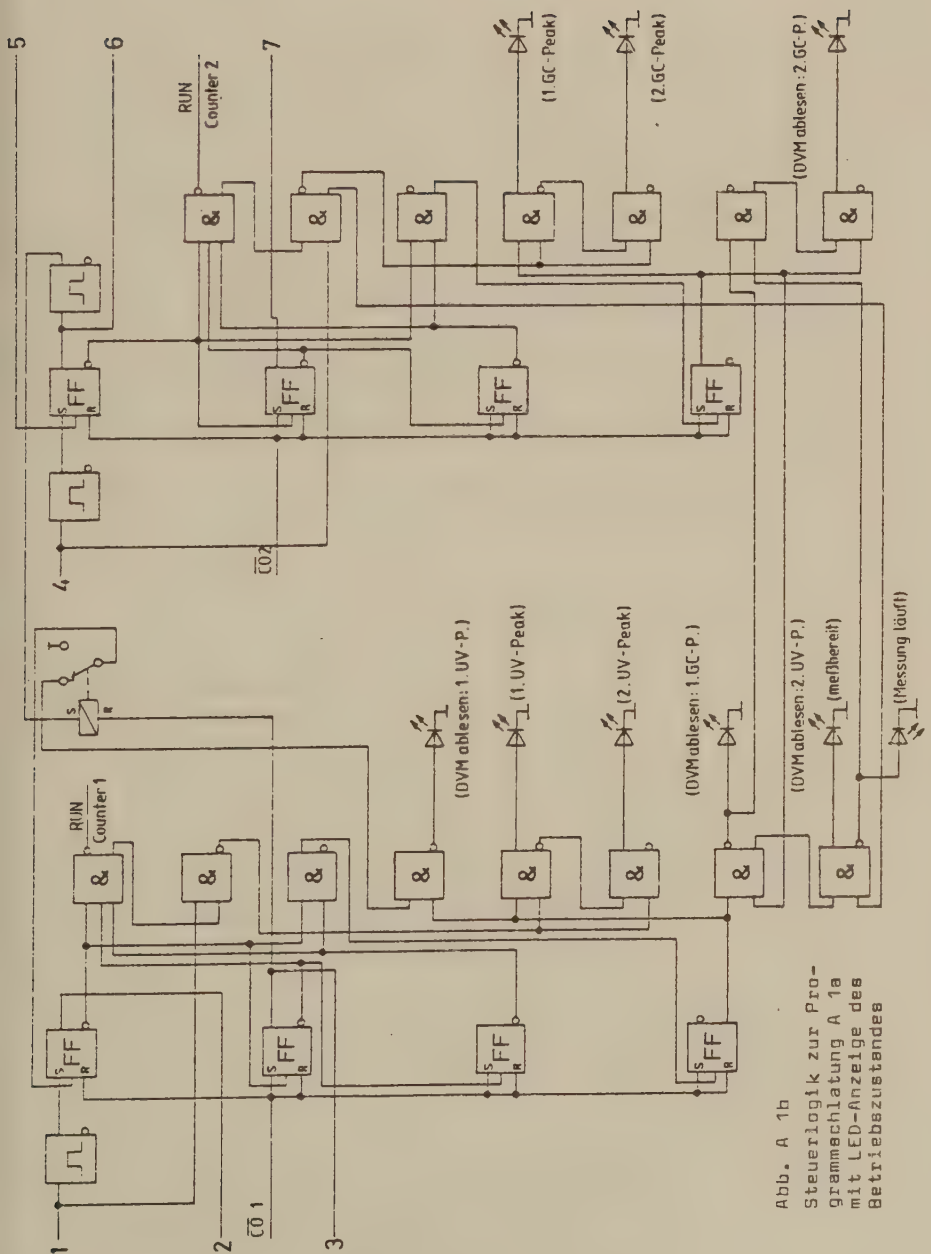

Abb. A 1b
Steuerlogik zur Programmschaltung A 1a mit LED-Anzeige des Betriebszustandes

Die Zuverlässigkeit der Analogrechnerschaltung wurde überprüft. Von einer elektrischen Schaltuhr wurden mit einem Spannungsgenerator Rechtecksignale unterschiedlicher Dauer auf beiden Kompensographen gleichzeitig erzeugt. Aus jeweils 10 Messungen wurden für jede Impulsdauer t die Flächenintegrale und die resultierenden Quotienten UV/GC als Mittelwerte bestimmt. In Abb. A 1c ist die Abhängigkeit der Flächenintegrale von der Impulsdauer t graphisch dargestellt. Dabei zeigt sich für FID- und UV-Detektorsignale eine gute lineare Abhängigkeit. Der Quotient UV/GC bleibt über den gesamten Meßbereich weitgehend konstant. In Tab. A 1 sind die Ergebnisse der Regressionsrechnung zusammengefaßt.

	Steigung (V/s)	Achsenabschnitt (V)	Bestimmtheitsmaß r^2	Abb. A 1c
GC	0,86	0,18	0,9995	a
UV	0,72	0,14	0,9994	b
	Mittelwert (V)	Standardabweichung (V)	rel. Std.-Abweichung (%)	
Quotient UV/GC	8,23	0,08	1,02	c

Tab. A 1 Regressionsrechnung zur Überprüfung der Genauigkeit der Analogrechnerschaltung anhand der Signalflächen von GC und UV sowie des Quotienten UV/GC

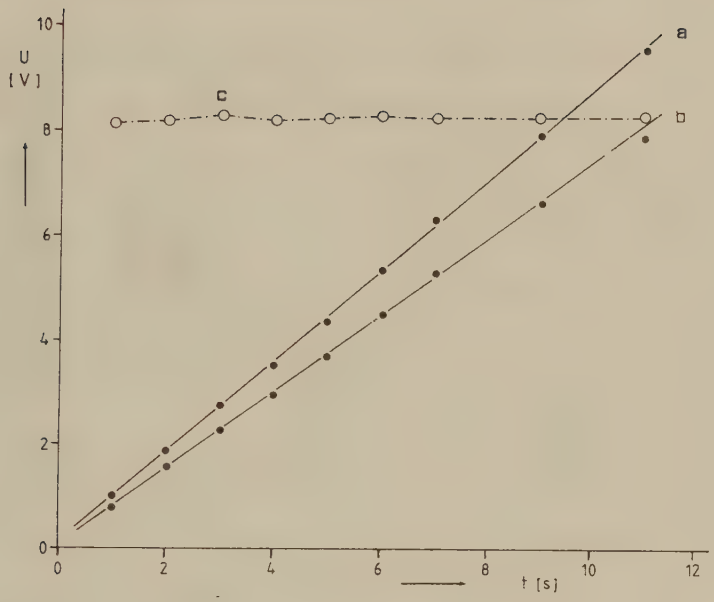

Abb. A 1c Genauigkeit der Analogrechnerschaltung
Auftragung der Schaltdauer t für das Rechtecksignal gegen den gemessenen Spannungswert U für das Flächenintegral und Quotient UV/GC

a = GC - Flächenintegral

b = UV - Flächenintegral

c = Quotient UV / GC

A 2 Schaltplan des 4-Kanal-GC/UV-Interfaces

Abb. A 2a zeigt als Blockschaltplan den strukturellen Aufbau des Rechner-Interfaces. Über einen 12-Bit-A/D-Wandler werden die gemessenen Spannungen von GC- und UV-Detektor an den Rechner übergeben. Eine detailierte Beschreibung der Arbeitsweise des Interfaces ist in Kap. 5.2.2 vorhanden. Durch zwei zusätzliche Schaltungen wird der Wellenlängenmotor des UV-Spektrometers gesteuert (Abb. A 2c) und die Interrupterzeugung zur automatischen Eröffnung von Spektrendateien (Abb. A 2b) bewirkt.

Der Wellenlängenmotor wird vom Rechner gestartet. Wird das Motorstartbit im Outputregister des Rechners softwaremäßig gelöscht, so wird über den Optokoppler Til 112, den Inverter 7404 B, den Monoflop 74123 (ca. 0,5 s) und den Treiber 7407 an das Reed-Relais eine Spannung angelegt. Dadurch wird der Schließerkontakt des Wellenlängenmotors kurz betätigt und der vorgegebene Wellenlängenbereich durchfahren.

Wird der Motor gestartet oder erreicht er den Endlagenschalter, wird das Vorlaufrelais geschaltet. Die beiden Schaltimpulse erzeugen über den Optokoppler Til 112, den Inverter 7404 A und die beiden Monoflops 74123 einen positiven oder negativen Impuls von ca. 6 µs. Über das nachgeschaltete Oder-Gatter 7432 wird im Rechner ein Interrupt (Request B) erzeugt, der die Software dazu veranlaßt, automatisch eine Spektrendatei zu eröffnen und die Daten eines UV-Spektrums zu speichern.

Damit die Logik störungsfrei arbeitet, sind 3 verschiedene Massen verdrahtet.

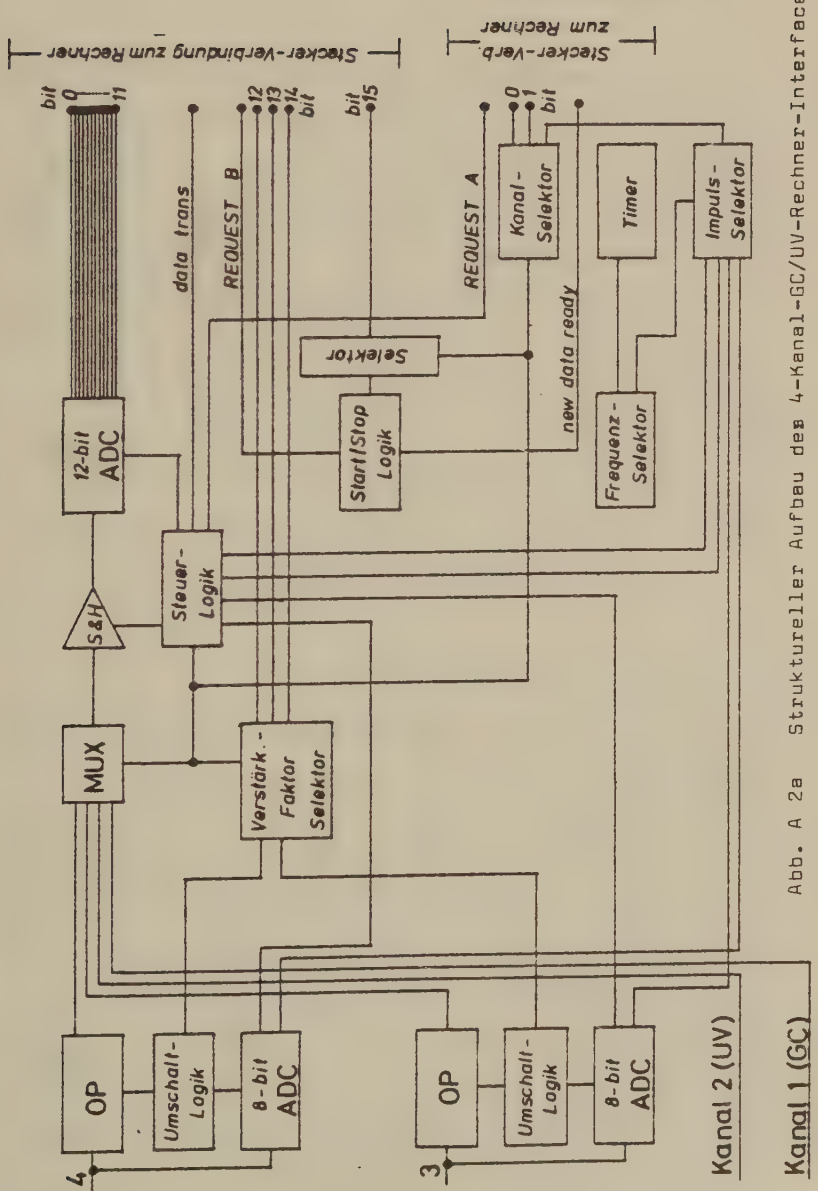

Abb. A 2a Struktureller Aufbau des 4-Kanal-GC/UV-Rechner-Interfaces

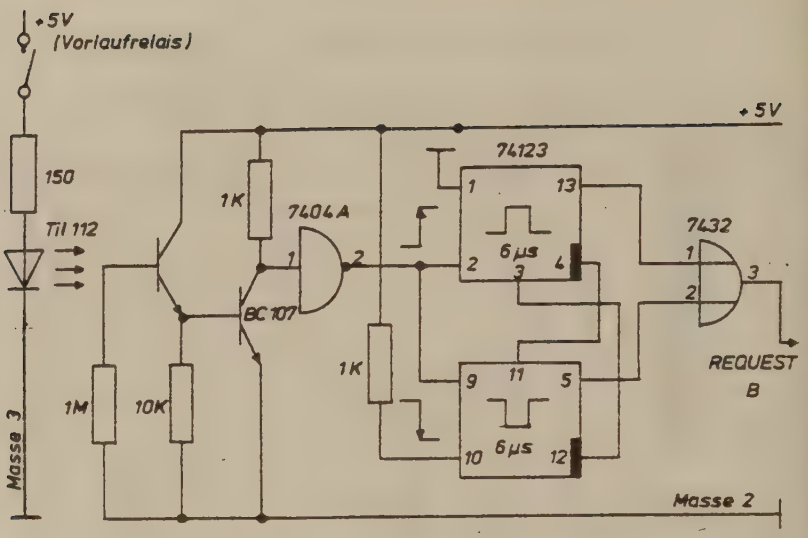

Abb. A 2b Schaltung zur Erzeugung eines Interrupts (Request B) für die automatische Eröffnung von Spektrendateien durch den Rechner

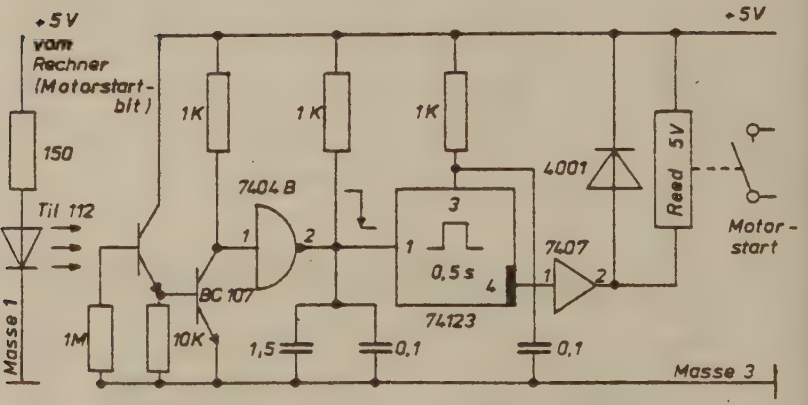

Abb. A 2c Schaltung zur Steuerung des Wellenlängenmotors am UV-Spektrometer

A 3 Struktur des Auswertungsprogramms SPEK30

Zur Auswertung und Verwaltung der Meßdaten wurde das FORTRAN-Programm SPEK30 geschrieben. Es besteht aus einem Hauptprogramm und 36 Unterprogrammen. Das Hauptprogramm übernimmt dabei die Interpretation der eingegebenen Befehle (s. Tab. A 3a) und verzweigt zu den entsprechenden Unterprogrammen. Die Funktion der einzelnen Unterprogramme ist ebenfalls in Tab A 3a kurz beschrieben.
Damit das Programm zusätzlich zu der im Vordergrund ablaufenden Interrupt-Service-Routine in den Rechnerspeicher geladen werden konnte, wurde es platzsparend als Overlay-Programm gelinkt. Die 36 Unterprogramme werden dabei auf 4 Overlay-Regionen verteilt, in die sie bei Bedarf eingeladen werden. Die Verwaltung dieser Overlay-Regionen wird von einem Overlay-Handler übernommen, der automatisch bei Aufruf eines bestimmten Unterprogramms den Ladevorgang von der Wechselplatte in den Rechnerspeicher durchführt. Dabei wird das vorher in der Region liegende Unterprogramm überschrieben und ist erst wieder durch erneuten Aufruf verfügbar. Die Unterprogramme können auch Unterprogramme in anderen Regionen aufrufen. Ein aufrufendes Programm darf jedoch nicht überschrieben werden, da dann der Rückweg in das rufende Programm unterbrochen wäre.
Die Größe einer Overlay-Region wird durch das größte ihr zugeordnete Unterprogramm bestimmt. Die Größe der einzelnen Programme ist aus Tab. A 3b ersichtlich. Der Speicherplatzbedarf des Overlay-Programmes ist mit 9973 Rechnerworten gegenüber der normalen Link-Technik um 55% geringer.

UP-Name	Befehl	Funktion	UP-Name	Befehl	Funktion
SPEK30	--	Befehlsinterpretation	NEWRUN	--	Initialisierung
BIBORG	BO	Bibliotheksorganisation	ONLINE	ON	Onlineauswertung von Spektren
CALIB	--	Meßwertcalibrierung	OPENFR	--	vorhandene Datei öffnen
CHANGE	--	Änderung des Kenndatenblocks	OPENFW	--	Datei anlegen
CORREL	CO	Spektren-Korrelation	PKMARK	--	Peakmarkierung (Plot-UP)
EZKOMP	EK	Spektrenberechnung	PLOFIL	PL	Zeichnen von Meßwerten
FAKTOR	FK	Eingabe Plotfaktor	PROTOK	PR	Analysenprotokoll
FILACC	AC	Spektren-Akkumulation	READBL	--	blockweises Lesen
FILBIB	--	Ergebnisausgabe	RENAME	RN	Änderung von Dateinamen
FILCAL	CA	Spektren-Calibrierung	RESTOR	--	Umspeichern von Daten
FLAECH	FL	Verhältnisbildung GC/UV	SUMFIL	SM	Dateiaddition
FLTYPE	TY	Ausdrucken des Datenfiles	SUMK	--	Summenbildung
GSKALA	--	Skalierung von Chromatogrammen	SUMQ	--	Quadratsummenbildung
KOMLST	LI	Liste der möglichen Befehle	TAUSCH	--	Umspeichern von Daten
KOMPON	KP	Zweikomponentenanalyse	TEWAND	TE	Transmissions/Extinktions-Wandlung
LMKORR	LK	Lösungsmittelkorrektur	TIMDIF	TD	Totzeitbestimmung
MAXEXT	ME	Bestimmung der maximalen Extinktion	USKALA	--	Skalierung von Spektren
NEWDAT	ND	Korrektur von Einzeldaten	UVEZFL	UF	Flächenberechnung bei Spektren
			WRITBL	--	blockweises Schreiben

Tabelle A 3a Unterprogramme der Auswerteroutine SPEK30

Overlay Region	Nr.	Segment-Name	Groesse
1	1	BIBORG	565. Worte
1	2	EZKOMP	645. Worte
1	3	FILACC	533. Worte
1	4	FILCAL	315. Worte
1	5	FLAECH	563. Worte
1	6	FLTYPE	643. Worte
1	7	KOMLST	450. Worte
1	8	KOMPON	557. Worte
1	9	LMKORR	133. Worte
1	10	MAXEXT	226. Worte
1	11	ONLINE	168. Worte
1	12	PLOFIL	396. Worte
1	13	PROTOK	415. Worte
1	14	SUMFIL	207. Worte
1	15	TEWAND	209. Worte
1	16	TIMDIF	501. Worte
1	17	UVEZFL	409. Worte
2	18	CALIB	143. Worte
2	19	CORREL	401. Worte
2	20	GSKALA	258. Worte
2	21	NEWDAT	168. Worte
2	22	NEWRUN	89. Worte
2	23	PKMARK	145. Worte
2	24	USKALA	278. Worte
3	25	CHANGE	64. Worte
3	26	FAKTOR	54. Worte
3	27	FILBIB	584. Worte
3	28	OPENFR	195. Worte
3	29	OPENFW	57. Worte
3	30	RENAME	108. Worte
3	31	SUMK	54. Worte
3	32	SUMQ	52. Worte
4	33	READBL	37. Worte
4	34	RESTOR	25. Worte
4	35	TAUSCH	25. Worte
4	36	WRITBL	38. Worte

Transfer Addresse = 026030, Grenze = 046752 = 9973. Worte

Root -Segment : 8301. Worte

Tabelle A 3b Aufteilung und Platzbedarf der Unterprogramme des Programmes SPEK3D
(Größenangabe in Rechnerworten)

Lebenslauf

28. Feb. 1951	geb. in Bremerhaven als Sohn der Eheleute Anna und Hans Bobrowski
1957 - 1961	Besuch der Paul-Gerhardt-Volksschule in Bonn-Beuel
1961 - 1969	Besuch des Staatlichen Beethoven-Gymnasiums in Bonn mit dem Abschluß der Reifeprüfung
1969 - 1971	Ableistung des Wehrdienstes bei der Bundesgrenzschutzabteilung in Hangelar
1971 - 1977	Chemiestudium an der Ruhr-Universität Bochum 1974 Diplomvorprüfung 1976 Diplomhauptprüfung 1976 - 1977 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum mit dem Thema "UV-spektroskopische Messungen gaschromatographischer Fraktionen"
Jul. 1977	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum
seit 1. Feb. 1982	Systemingenieur für Laborda tensysteme bei der Fa. Hewlett-Packard in Düsseldorf

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353